



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

박사학위논문

광대역 파장 영역 유기물 포토디텍터

Organic Photodetector with responsivity over
wide spectral range

2017년 08월

서울대학교 대학원

공과대학 전기컴퓨터공학부

신 호 정

초 록

고분자 화합물을 포함한 유기물은 합성을 통하여 다양한 밴드갭을 가질 수 있으며, 이러한 유기물의 장점으로 인하여 유기 포토디텍터에 대한 다양한 연구가 보고되고 있다. 고분자를 기반으로 하는 유기 포토디텍터의 광흡수층의 경우, 전자 주개인 도너와 전자 받개인 억셉터로 이루어져 있으며, 도너와 억셉터 비율 및 각각의 흡수 파장 영역은 유기 포토디텍터의 성능에 많은 영향을 끼치는 것이 알려져 있다. 본 연구에서는 두 개의 도너 물질과 한 개의 억셉터를 이용하여 비율 및 흡수 파장 영역을 조절하여 넓은 흡수 파장 영역을 갖는 ternary 유기 포토디텍터의 설계를 목적으로 하였다. Ternary 유기 포토디텍터를 설계하기 위하여, UV 및 NIR 영역 각각에서 동작하는 유기 포토디텍터에 대한 연구가 선행되었다.

PCDTBT 및 P3HT는 상대적으로 넓은 밴드갭을 갖는 물질이며 본 연구에서는 UV 포토디텍터의 광흡수층 물질로 사용되었다. Responsivity를 극대화하기 위하여 두꺼운 광흡수층을 사용하였다. Nd:YAG 펄스를 이용하여 P3HT 기반 유기 포토디텍터에 조사한 결과 빛의 세기가 커질수록 광전압의 감쇄 속도는 감소하였다. 반면, PCDTBT 기반 유기 포토디텍터의 경우 빛의 세기에 상관 없이 일정한 광전압의 감쇄 속도를 보였다.

NIR 영역에서 동작하는 유기 포토디텍터를 설계하기 위하여 낮은 밴드갭을 갖는 물질인 PDTP-DFBT와 PTB7을 이용하였다. PDTP-DFBT:PC₆₀BM을 이용한 유기 포토디텍터의 경우, 두께가 증가할수록 responsivity가 증가하였다. 또한 첨가제인 DIO를 첨가하였을 경우 낮은

박막에서도 높은 값의 responsivity를 보였다.

앞서 설계한 UV 및 NIR 유기 포토디텍터를 기반으로 UV에서 NIR까지 넓은 흡수 파장 영역을 갖는 PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM 기반 ternary 유기 포토디텍터에 대한 설계를 진행하였다. Ternary 유기 포토디텍터의 recombination 메커니즘을 분석하기 위하여 빛의 세기에 따른 전류-전압 특성 곡선에 대한 분석을 진행하였다. 또한, 빛의 세기에 따른 광전류 등을 측정하여 space charge limit (SCL) 효과에 대한 분석도 진행하였다.

주요어: 포토디텍터, responsivity, detectivity, PTB7, PCDTBT, PCBM, space charge limit (SCL)

학 번: 2012-30213

목 차

초 록	i
목 차	iii
그림 목차	vi
표 목차	x iii
1장. 소 개	1
1.1 Photodetector	1
1.2 실험 방향	8
2장. 실험 방법	11
2.1 유기물과 ZnO sol-gel 준비 및 소자 제작 방법	11
2.2 소자 성능 측정 방법	13
2.2.1 photodetector 성능 평가	13
2.2.2 recombination decay 측정	15
3장. 큰 밴드갭을 갖는 UV photodetector	17
3.1 P3HT:PC ₇₀ BM과 PCDTBT:PC ₇₀ BM의 도너와 억셉터 비율에 따	

른 Nanomorphology 변화 (단파장 영역, UV-Photodetector)	18
3.1.1 P3HT:PC ₇₀ BM 의 Responsivity 와 Nanomorphology 분석	18
3.1.2 Recombination decay time 분석	26
3.1.3 Detectivity 분석	28
4장. 작은 밴드갭을 갖는 유기물을 사용한 Near-IR Photodetector	30
4.1 PDTP-DFBT:PC ₇₀ BM과 PCDTBT:PC ₇₀ BM의 농도와 파장 변화에 따른 Nanomorphology 변화 (Near-IR)	31
4.2 PTB7:PC ₇₀ BM 농도와 파장 변화에 따른 Nanomorphology 변화	38
4.3 다양한 Additive solvent 변화에 따른 Nanomorphology 변화	46
4.3.1 PTB7:PC ₇₀ BM 에서 다양한 additive solvent 로 인한 responsivity 변화	46
4.3.2 PCDTBT additive solvent 로 인한 responsivity 변화	50

5장 Ternary blend photodetector 분석	54
5.1 다양한 비율 변화에 따른 Responsivity와 Nanomorphology 변 화	56
5.2 Additive solvent 증가에 따른 Responsivity와 Nanomorphology 변화	64
5.3 태양전지 실험을 통한 recombination 분석 (1-sun)	66
5.4 Bias 실험을 통한 trap 영향 확인	72
6장 결 론	83
참고문헌	86
Abstract	91

그림 목차

그림 1.1 유기포토디텍터의 responsivity 보고 현황.....	3
그림 1.2 유기포토디텍터의 detectivity 보고 현황.....	4
그림 1.3 본 실험에 측정한 소자들의 responsivity 기록 정리.....	9
그림 1.4 본 실험에 측정한 소자들의 detectivity 기록 정리.....	10
그림 2.1 소자의 구조 및 사용된 도너 엑셉터.....	11
그림 2.2 파장에 따른 Responsivity 측정 장비.....	14
그림 2.3 Decay time 측정을 위한 실험 측정 set up.....	16
그림 3.1 P3HT:PC ₆₀ BM의 (a) 흡수율과 (b) light power intensity (mW/cm ²) 에 따른 Responsivity 변화.....	19
그림 3.2. P3HT:PC ₆₀ BM의 (a) Dark current와 (b) Responsivity (375 nm 파 장, <10mW/cm ²)와 dark current (-1V)의 상관 관계 (c) AFM image와 RMS값 왼쪽에서 순서대로 P3HT-A1, P3HT-A2, P3HT-A3 , P3HT-A4.....	20
그림 3.3 P3HT:PC ₆₀ BM 의 농도와 비율에 따른 (a) J-V 그래프와 (b) dark JV.....	21

그림 3.4. PCDTBT:PC ₆₀ BM 의 (a) 흡수율과 (b) light power intensity (mW/cm ²) 에 따른 Responsivity 변화.....	22
그림 3.5. PCDTBT:PC ₆₀ BM의 농도와 도너, 엑셉터 비율에 따른 RMS 수치 (a) Responsivity (375nm 파장, < 10 mW/cm ²)와 dark current (-1V)의 상 관 관계 (b) AFM image와 RMS값 왼쪽으로부터 PCDTBT-B1, PCDTBT-B2, PCDTBT-B3, PCDTBT-B4.....	23
그림 3.6. PCDTBT:PC ₆₀ BM의 농도와 비율에 따른 (a) JV 그래프와 (b) dark JV.....	24
그림 3.7 P3HT와 PCDTBT의 recombination 상수 분석 (1-sun 광원에서의 분석) (a) P3HT:PC ₆₀ BM (b) PCDTBT:PC ₆₀ BM.....	25
그림 3.8. X-ray diffraction (XRD) patterns of (a) P3HT:PC ₆₀ BM and (b) PCDTBT:PC ₆₀ BM	26
그림 3.9 Normalized photovoltage (a) P3HT:PC ₆₀ BM (1:1) 20 mg/ml, (b) P3HT:PC ₆₀ BM (1:2) 20 mg/ml, (c) P3HT:PC ₆₀ BM (1:1) 50 mg/ml, (d) P3HT:PC ₆₀ BM (1:2) 50mg/ml.....	27
그림 3.10 Normalized photovoltage (a) PCDTBT:PC ₆₀ BM (1:2) 30 mg/ml, (b) PCDTBT:PC ₆₀ BM (1:5) 30 mg/ml.....	28
그림 3.11 PCDTBT:PC ₆₀ BM 에서의 (a) Responsivity (A/W), (b) detectivity (Jones).....	29

그림 4.1. 입사광 세기에 따른 PDTP-DFBT:PC ₆₀ BM 의 Responsivity 및 AFM image 정리 (a) 입사파장 520 nm (b) 658 nm (c) 808 nm. (d) 10 mW/cm ² 에서의 농도 변화와 파장 변화에 따른 responsivity 와 AFM image.....	33
그림 4.2 PDTP-DFBT:PC ₆₀ BM 두께 변화에 따른 (a) JV 및 (b) dark JV 그래프.....	34
그림 4.3 파장 520 nm 에서 측정한 (a) responsivity와 (b) detectivity.....	34
그림 4.4 파장 658 nm에서 측정한 (a) responsivity와 (b) detectivity.....	35
그림 4.5 파장 808 nm에서 측정한 (a) responsivity와 (b) detectivity.....	36
그림 4.6 PDTP-DFBT:PC ₆₀ BM 의 광량에 따라 decay 속도 PDTP-DFBT 10 mg/ml 에서 (a) w/o DIO 파장 510 nm, (b) DIO 3% 파장 510 nm, (c) w/o DIO 파장 610 nm, (d) DIO 3% 파장 610 nm, (e) w/o DIO 파장 710 nm, (f) DIO 3% 파장 710 nm.....	37
그림 4.7 PTB7:PC ₇₀ BM 소자의 파장 520 nm, 658 nm 에서 responsivity 특성.....	39
그림 4.8 PTB7:PC ₆₀ BM additive 비율 변화에 따른 (a) JV 및 (b) dark JV 그래프.....	40
그림 4.9 PTB7:PC ₇₀ BM 50 mg/ml (1:1.5)의 파장 520 nm에서의 Responsivity와 detectivity.....	40

그림 4.10 PTB7:PC ₇₀ BM 50 mg/ml (1:1.5)의 파장 658 nm에서의 responsivity와 detectivity.....	41
그림 4.11 PTB7:PC ₇₀ BM 파장에 따른 responsivity 특성. (520 nm, 658 nm) (a) 도너와 억셉터 비율에 따라 responsivity 변화 (b) AFM image와 RMS 값.....	42
그림 4.12 PTB7:PC ₇₀ BM 의 도너와 억셉터 비율에 따른 (a) JV 그래프 (b) Dark JV 그래프.....	43
그림 4.13 파장 520 nm 에서 (a) responsivity 와 (b) detectivity.....	43
그림 4.14 파장 658 nm 에서 (a) responsivity 와 (b) detectivity.....	44
그림 4.15 Nd:YAG 레이저 광원으로 decay time 측정 410nm PTB7:PC ₇₀ BM (a) 1:1 (b)1:1.5 (c) 1:2, 610nm PTB7:PC ₇₀ BM (a) 1:1 (b) 1:1.5 (c) 1:2	45
그림 4.16 PTB7:PC ₆₀ BM 의 Additive 종류에 따른 (a) Responsivity 변화 및 (b) AFM images	47
그림 4.17. PCDTBT:PC ₆₀ BM 에서 additive solvent 에 따른 (a) JV 그래프 (b) Dark JV 그래프	48
그림 4.18 파장 520 nm 에서 (a) responsivity 와 (b) detectivity	49
그림 4.19 파장 658 nm 에서 (a) responsivity 와 (b) detectivity	49

그림 4.20 PCDTBT:PC ₇₀ BM의 additive solvent 인 CN 을 사용했을 때 responsivity 변화와 PTB7:PC ₇₀ BM가 additive solvent인 DIO 사용과 비교	51
그림 4.21 PTB7:PC ₆₀ BM additive CN 비율 변화에 따른 (a) JV 및 (b) dark JV 그래프	52
그림 4.22 PCDTBT:PC ₇₀ BM(CN) 의 흡수율 그래프	52
그림 4.23 Nd:YAG 광원 입사에 의한 서로 다른 광량에 따르는 decay 속 도 관찰. 510nm 입사 파장 (a) w/o additive (b) CN 3 vol% (c) CN 6 vol% (d) CN 10 vol%, 610nm 입사 파장 (e) w/o additive (f) CN 3 vol% (g) CN 6 vol% (h) CN 10 vol%	54
그림 5.1 AFM image와 roughness. PCDTBT와 PTB7 비율에 따른 Nanomorphology의 변화	57
그림 5.2 PTB7:PCDTBT:PC ₇₀ BM의 공정조건과 Responsivity 상관관계 (TB- 1, TB-2, TB-3, TB-4, TB-5)	58
그림 5.3 PTB7:PCDTBT:PC ₇₀ BM의 공정조건과 Responsivity 상관관계 (TA- 1, TA-2, TA-3)	60
그림 5.4 AFM image와 roughness. PCDTBT와 PTB7 비율에 따른 Nanomorphology의 변화.....	60
그림 5.5 PTB7:PCDTBT:PC ₇₀ BM의 농도에 따른 Responsivity와 Detectivity	

.....	61
그림 5.6 PTB7:PCDTBT:PC ₇₀ BM 에서 두께에 따른 (a) JV 그래프 (b) Dark JV 그래프	61
그림 5.7. Nd:YAG pulse 후 Decay 되는 속도를 계산하였다. (a) 25 mg/ml (b) 50 mg/ml 는 410nm 파장의 광원. (c) 25 mg/ml (d) 50 mg/ml 는 510nm 파장의 광원. (e) 25 mg/ml (f) 50 mg/ml 는 610nm 파장의 광원	63
그림 5.8 PTB7:PCDTBT:PC ₇₀ BM의 공정조건과 Responsivity 상관관계 (TB-3, TB-4, TA-5)	65
그림 5.9 AFM image와 roughness. PCDTBT와 PTB7 비율에 따른 Nanomorphology의 변화	65
그림 5.10 PTB7:PCDTBT:PC ₇₀ BM의 도너 엑셉터 비율에 따른 흡수	67
그림 5.11 AFM image와 roughness. PCDTBT와 PTB7 비율에 따른 Nanomorphology의 변화	68
그림 5.12 Monomolecular recombination과 bimolecular recombination [40] 과 Normalized photocurrent	69
그림 5.13 서로 다른 광량에 따른 JV 변화. (a) A-1 (b) A-2 (c) B-1 (d) B-2 (e) C-1 (f) C-2	70

그림 5.14 recombination 상수 계산	71
그림 5.15 PCDTBT, PTB7, PC ₇₀ BM의 (a) 에너지 레벨 다이어그램 및 (b) 흡수 스펙트럼	73
그림 5.16 포토디텍터의 (a) PCDTBT:PC ₇₀ BM, (b) PTB7:PC ₇₀ BM, (c) PTB7:PCDTBT(1:1 wt%):PC ₇₀ BM, (d) PTB7:PCDTBT(2:1 wt%):PC ₇₀ BM 박막에 따른 측면 SEM 이미지.....	73
그림 5.17 광량에 따른 유기태양전지의 전류-전압 특성 곡선: (a) PCDTBT:PC ₇₀ BM (b) PTB7:PC ₇₀ BM (c) PTB7:PCDTBT(1:1):PC ₇₀ BM (d) PTB7:PCDTBT(2:1):PC ₇₀ BM	75
그림 5.18 (a) PCDTBT:PC ₇₀ BM, PTB7:PC ₇₀ BM (-1V, 0V) (b) PTB7:PCDTBT(1:1):PC ₇₀ BM 및 PTB7:PCDTBT(2:1):PC ₇₀ BM(-1V, 0V) 기반 유기태양전지의 빛의 세기에 따른 photocurrent (J_{ph}).....	77
그림 5.19 Donor에 따른 effective voltage ($V_{eff} = V_0 - V_{ext}$)에 따른 $J_{ph}(V_{ext}) / J_{ph}(0)$	79
그림 5.20 Reverse bias 및 binary/ternary 광흡수층에 따른 IPCE: (a) PCDTBT:PC ₇₀ BM, (b) PTB7:PC ₇₀ BM, (c) PTB7:PCDTBT(1:1):PC ₇₀ BM, (d) PTB7:PCDTBT(2:1):PC ₇₀ BM	81

표 목차

표 1.1 도너의 밴드갭에 따른 peak response	8
표 3.1. P3HT:PC ₆₀ BM의 농도와 도너 엑셉터의 비율 변화.....	19
표 3.2. PCDTBT:PC ₆₀ BM의 농도와 도너, 엑셉터의 비율 변화.....	21
표 4.1. PDTP-DFBT:PC ₆₀ BM 공정 조건 변화 및 파장별 responsivity 요인	31
표 4.2 PTB7:PC ₇₀ BM 공정 조건 변화(DIO농도 조절).....	39
표 4.3. PTB7:PC ₇₀ BM 의 wt% 비율에 따른 공정조건 변화 (도너:엑셉 터).....	42
표 4.4. PTB7:PC ₆₀ BM 의 wt% 비율에 따른 공정조건 변화 (도너:엑셉 터).....	47
표 4.5 PCDTBT:PC ₇₀ BM 과 PTB7:PC ₇₀ BM 의 공정 조건	51
표 5.1 도너와 엑셉터 비율이 1:1.5일 때, 다양한 비율 변화	57

표 5.2 PTB7:PCDTBT:PC ₇₀ BM 의 실험 공정 조건	59
표 5.3 PTB7:PCDTBT:PC ₇₀ BM의 실험 공정 조건	66
표 5.4 PTB7:PCDTBT:PC ₇₀ BM의 태양전지성능 인자	67
표 5.5 Binary 및 ternary 소자의 물질 질량비, 적층 공정조건 및 박막 두께	72
표 5.6 광흡수층 PCDTBT:PC ₇₀ BM, PTB7:PC ₇₀ BM, PTB7:PCDTBT(1:1 wt%):PC ₇₀ BM, PTB7:PCDTBT(2:1 wt%):PC ₇₀ BM에 따른 유기태양전지의 전류-전압 특성	76
표 5.7 Reverse bias 및 도너 물질에 따른 소자의 alpha factor (α)	77

1장. 소 개

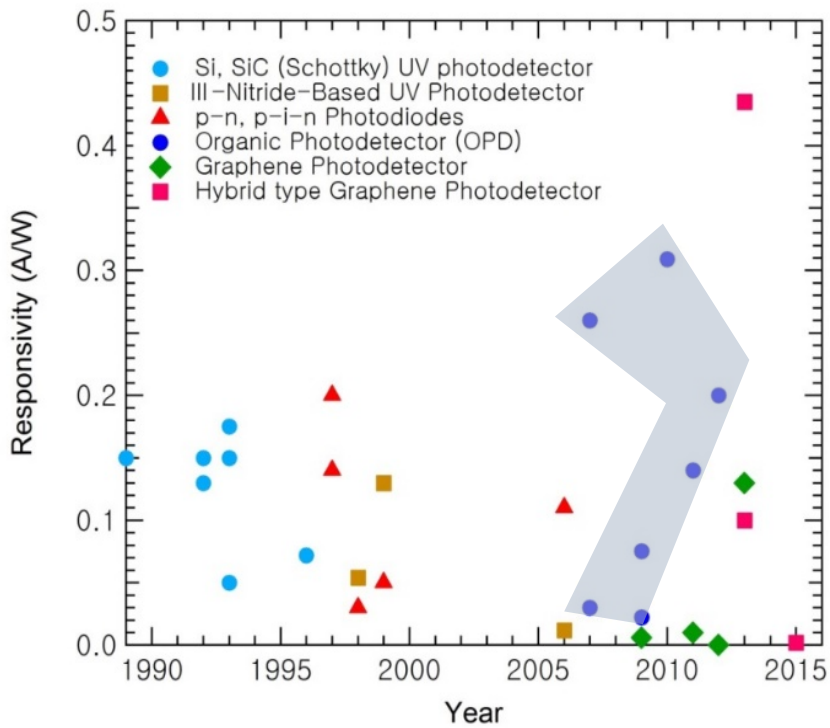
1.1 Photodetector

유기포토디텍터는 무기포토디텍터와 비교하여 다양한 전기·광학적 장점을 가지고 있다. 기존의 무기포토디텍터의 경우, 광학 센서로 이미 널리 사용되고 있다. 양산되어 상용화된 포토디텍터의 물질로는 Si, Germanium (Ge), InGaAs 등이 있다. 각 소자의 장단점을 간단히 비교해보면, 가장 널리 사용되는 Si 포토디텍터의 경우, 높은 responsivity와 sensitivity를 갖고 있으며 noise 특성이 낮다는 장점을 갖고 있다. 또한 high bandwidth application (~450MHz)에 적용이 가능하다는 장점 또한 갖고 있다. 하지만 Si 소자의 재료적인 한계가 있으며, 다른 물질과는 다르게 다양한 물질로의 합성이 불가능하다는 점이 있다. 그리고 radiation에 의한 성능 저하가 있다는 단점이 있다. Ge의 경우, CMOS에 호환이 가능하며, 흡수율을 높이기 위한 bandgap engineering이 가능하다는 강점이 있다. 특히 900-1600 nm에서 높은 sensitivity를 보이며, 1400-1500 nm 파장 영역에서 가장 높은 효율이 보고되고 있다. 하지만 아직은 CMOS 영역에 integration 되기 위해서는 해결해야 할 점이 많다. 낮은 thermal budget constraint와 큰 lattice mismatch (~4.2% Si)를 극복해야 할 과제가 있다. 높은 dark current와 상당한 parasitic capacity로 인한 느린 속도는 Ge 포토디텍터의 대표적인 단점이다. InGaAs의 경우, 낮은 dark current와 높은 responsivity를 보이며 주로 1300-1600 nm에서 최고 효율

을 나타낸다. 하지만 공정 비용이 비싸다는 단점을 갖고 있다.

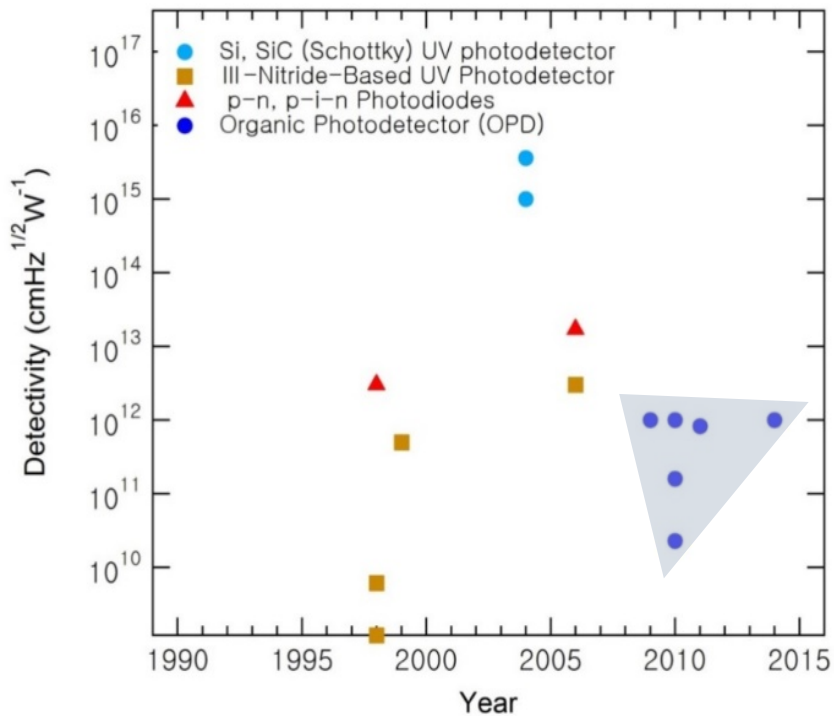
이러한 무기포토디텍터들과 달리 유기포토디텍터는 다양한 장점을 보유하고 있다. 예를 들면, 용액공정을 이용하여 낮은 비용으로 공정이 가능하며 다양한 기판(silicon, glass, foil, CMOS circuit)에 공정이 가능하다는 장점을 갖고 있다. 또한 저온공정이 가능하기 때문에 대면적 유연성 기판에 적용이 가능하다. 하지만, 유기포토디텍터는 무기포토디텍터에 비교하여 상당히 높은 dark current를 보인다는 단점을 갖고 있다. 이는 유기포토디텍터에서 널리 사용되는 bulk heterojunction (BHJ) 구조에 기인한 것으로 용액공정에서 해결해야 할 근본적인 문제이기도 하다. 하지만 최근의 유기포토디텍터 연구 동향을 보았을 때, 성능은 이미 상용화된 무기포토디텍터에 견줄만한 수준까지 향상이 되어있는 상황이다. 그러므로 유기물을 이용한 포토디텍터 연구에 집중할 필요가 있다.

현재 유기포토디텍터의 성능의 향상은 유기물 소재의 발전 속도에 기인한다고 할 수 있다. Low-bandgap 도너 물질의 개발, 높은 흡광도 및 전기 전도도를 갖는 물질의 합성에 의하여 달성되었다고 볼 수 있다. 또한 tandem 및 ternary 구조 등을 이용하여, 흡수 파장 범위를 확장하는 것 또한 많이 보고되고 있다. [1]-[5] 아래 표와 그림은 전체 포토디텍터의 발전 속도를 보여주고 있다. 그림1.1은 responsivity의 현황을, 그림 1.2는 detectivity의 현황을 보여주고 있다.



		Year	Structure	Responsivity (A/W)
Si, SiC(Schottky)	UV	1993	6H-SiC-based	0.175
III-Nitride-Based	UV	1999	ELOG GaN layers	0.130
p-n, p-i-n	UV	1997	Sapphire-Al _{0.28} Ga _{0.72} N(n)-GaN(i)-GaN(p)	0.200
Organic	UV	2010	m-MTDATA and Bphen	0.309
Graphene	UV	2013	Graphene coupled to waveguide	0.130
Hybrid Graphene	UV	2013	Graphene-silicon heterojunction	0.435

그림 1.1 유기포토디텍터의 responsivity 보고 현황



		Year	Structure	Detectivity (cmHz ^{1/2} /W)
Si, SiC(Schottky)	UV	2004	4H-SiC vertical Schottky	3.6x10 ¹⁵
III-Nitride-Based	UV	2006	AlGaN-based MSM solar blind array	3.0x10 ¹²
p-n, p-i-n	UV	2006	GaN-based planar p-i-n	1.7x10 ¹³
Organic	UV	2010	m-MTDATA and Bphen	1.0X10 ¹²

그림 1.2 유기포토디텍터의 detectivity 보고 현황

그림 1.1 에서 보면 responsivity의 경우 유기포토디텍터의 경우 다른 소자와 크게 차이가 없는 것으로 보이며, 성능이 우수한 graphene 포토디

텍터가 많이 발표되고 있다. 그러나 그림 1.2의 detectivity 특성을 비교해보면, Si, SiC (Schottky)가 높은 것을 볼 수 있다. 그러므로 dark current를 향상시키는 것이 소자를 상용화하기 위해서 시급하게 풀어야 할 숙제로 보인다.

저분자를 이용한 유기포토디텍터의 경우, 유기물 포토디텍터가 planar heterojunction 구조로 제작되었으며, 20 nm thick subphthalocyanine (SubPc)의 도너층과 30 nm 두께의 fullerene (C_{60}) 어셉터층이 사용되었고, 이것은 Near-IR 영역의 흡수층을 가지고 있다. [6, 7]. 뿐만 아니라, 최근에 ternary blend-based bulk heterojunction photodetector (PFO-DBT:MEH-PPV:PC₇₁BM)가 소개되었는데, UV-Vis 파장에서 responsivity (A/W)가 3.9 mA/W 이다 [8]. Zafar, Q *et al.*는 MEH-PPV: VOPCPhO 흡수층을 이용해서 5.0×10^{-4} mA/W를 달성하였고 UV-vis 영역을 흡수하고 있다 [9]. 또한 투명하면서도 높은 detectivity를 갖는 유기포토디텍터가 보고되었는데, 이는 panchromatic absorption layer를 사용한 것으로 300-1000 nm 의 파장 범위를 이용하고 있다 [10]. Bandgap engineering이 가능한 유기 물질이 널리 소개되어 있고, [11] inverted and tandem structures 같은 구조의 경우, 구조만 수정한 것으로 넓은 파장 영역을 사용할 수 있다 [12]. Small bandgap-conjugated polymer를 사용한 포토디텍터가 다양하게 보고되었다 [13-16]. Poly(5,7-bis(4-decanyl-2-thienyl)-thieno(3,4-b)diathiazole-thiophene-2,5) (PDDTT) ($E_g < 1$ eV)를 이용한 높은 성능의 포토디텍터가 보고되었으며, 특히 높은 detectivity (10^{12} cm Hz^{0.5}/W) (or jones) 특징을 가지고 있다 [14]. 이것은 흡수가 300nm-1450nm인 넓은 영역인 UV-NIR 용의 photodetector이다. Low-bandgap

polymer 를 이용한 포토디텍터의 경우, polythieno[3,4-b]thiophene (PTT) 를 흡수층으로 사용하여, responsivity는 0.26 A/W이며 the noise currents 는 $5 \times 10^{-13} \text{ A Hz}^{-0.5}$ (at 0 V)이 보고되었고, IR 파장 범위에서 흡수와 효과적인 구동을 한다 [15]. 뿐만 아니라, 최근에는 양자점, 페로브스카이트, 그래핀, 탄소나노튜브 등을 이용한 포토디텍터가 활발히 개발되고 있다 [16, 17, 18].

전기 수송층 물질인 PC₆₀BM, fullerenes는 photocurrent를 증가시키는 대표적인 물질이며, 높은 전도도와 n-type 특성을 보여주고 있다 [19]. 다양한 새로운 fullerene derivatives 이 개발되었으며, 이는 up shifted lowest unoccupied molecular orbits (LUMO) energy levels 특성을 보이고 있다. 대표적으로 C₇₀ derivatives이 C₆₀ 에 비하여 흡수가 상당히 큰 것을 볼 수 있다. [20] Fullerene-based 포토디텍터에서 dark-current가 cross-linked TPD (C-TPD)를 buffer layer로 이용할 경우 상당히 개선되는 것을 Lu, Yongfeng *et al.*에 의해서 보고되어졌다. 이것은 370 nm in the ultraviolet (UV) 영역 파장에서 high detectivity ($3.6 \times 10^{11} \text{ cm Hz}^{0.5}/\text{W}$) (Jones) 이며, 동시에 response speed는 20 kHz를 능가하는 것을 확인할 수 있다. Fullerene 기반 유기포토디텍터는 다른 상용화된 포토디텍터와 비교해서도 상당한 잠재력을 보여주고 있다 [21]. 반면, 높은 전도도를 갖는 도너 물질들이 높은 효율을 달성하는 중요한 요소가 되고 있다. 1,3,5-tris(3-methylphenyl-phenylamino)-triphenylamine (m-MTDATA)는 약 350 nm에서 최고 흡수율을 보이고 있으며, 이것은 exciplex-type light emitting diode에서 D-material로 널리 사용되고 있다. 이 물질의 경우 높은 hole mobility ($3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)와 낮은 ionization potential (5.1 eV)를

보여주고 있다 [22]. UV 파장에서 감도가 높은 포토디텍터의 경우, 75.2 mA/W (365 nm) and 22.5 mA/W (330 nm)의 responsivity가 보고됐다 [22]. Hole transport layer의 vertical hole mobility는 $2.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 부터 $2.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 로 증가시켜 bandwidth를 10 MHz에서 80 MHz로 향상시킨 결과가 보고 되어졌다 (ITO/PEDOT:PSS/Pentacene or P3HT/C₆₀/LiF/Al) [23]. 파장 633nm의 visible photodetector 이다 [23]. 최근에는 플라스틱 기판을 이용한 X-ray 포토디텍터가 보고되었는데, 이는 0.2-0.25 A/W의 responsivity를 보였고, 3×10^{13} Jones (in the visible range, -2V bias)의 detectivity를 보였다 [24]. tp-CP 를 전극으로 이용한 포토디텍터의 경우 (0.37 A/W at 850 nm)의 responsivity를 보였고, 10^{13} Jones의 detectivity를 보였다 [25]. PMDPP3T:PC₆₀BM를 흡수층으로 사용한 포토디텍터의 경우, NIR 영역까지 (1000nm 파장 흡수) 적용 가능한 포토디텍터를 제작하였다 (glass/ITO/PEIE/PMDPP3T:PC₆₀BM/PEDOT) [25]. Ultraviolet 유기 포토디텍터 (UV-OPDs)가 다양한 electron transport layers (ETLs)를 이용함으로써 성능이 향상되는 것이 보고되었다. 또한 80nm TAPC 막을 도너로 사용함으로써 높은 detectivity를 보고하는 논문이 발표되었으며, $2.03 \times 10^{11} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 의 높은 detectivity 특성을 보였으며, UV 영역 (330nm) 에서 0.12A/W 의 특성을 보인다 [26].

본 연구에서는 두 개의 도너와 한 개의 억셉터를 사용하여 광대역 파장 영역을 갖는 유기 포토디텍터의 설계를 목적으로 하였다. 제3장에서는 P3HT:PC₇₀BM과 PCDTBT:PC₇₀BM를 이용하여 큰 밴드갭을 갖는 UV 포토디텍터를 설계하였다. 제4장에서는 PDTP-DFBT:PC₇₀BM, PCDTBT:PC₇₀BM 및 PTB7:PC₇₀BM 등을 이용하여 NIR 포토디텍터를 설계하였다. 제5장에서

는 앞서 설계한 UV 및 NIR 포토디텍터를 기반으로 ternary 포토디텍터에 대한 설계를 진행하였다. 두 개의 도너 PTB7, PCDTBT와 엑셉터 PC₇₀BM 등을 이용하여 넓은 흡수 파장 영역을 갖게 되었으며 빛의 세기에 따른 전류 밀도 등의 심층 분석을 통하여 ternary 포토디텍터 내부의 전하의 recombination에 대한 심층적인 분석을 수행하였다.

1.2 실험 방향

그림 1.3은 본 연구에 직접 실험한 responsivity를 정리한 그래프이다. 이 분포를 바탕으로 표 1.1를 구해 보았다. 밴드갭이 큰 도너인 P3HT와 PCDTBT를 사용해서 얻은 responsivity는 UV 포토디텍터로 사용 가능하며, 375 nm 광원으로 성능을 측정하였다. 그리고 P3HT와 PCDTBT의 실제로 peak response가 나타나는 파장은 520 nm 이었다. 그러므로 낮은 파장에서 흡수를 증가시키고 responsivity를 증가시키기 위해서는 P3HT, PCDTBT가 유리할 것으로 보인다.

	Absorption Range (nm)	Wavelength of Peak Response (nm)	Peak Responsivity (A/W)
P3HT	300-700	~520nm	~1
PCDTBT	300-700	~520nm	~1
PDTP-DFBT	300-900	~808nm	~1.5
PTB7	300-800	~520~658nm	~0.7

표 1.1 도너의 밴드갭에 따른 peak response 파장

그리고 absorption edge가 약 900 nm 인, PDTP-DFBT를 도너로 사용했을 때, 808 nm에서 responsivity가 높은 것을 그림 1.3를 통해서 확인할 수 있었다. 그러므로 밴드갭이 작은 PDTP-DFBT를 사용할 경우 장파장에서 높은 responsivity를 얻는 효과를 얻을 수 있다.

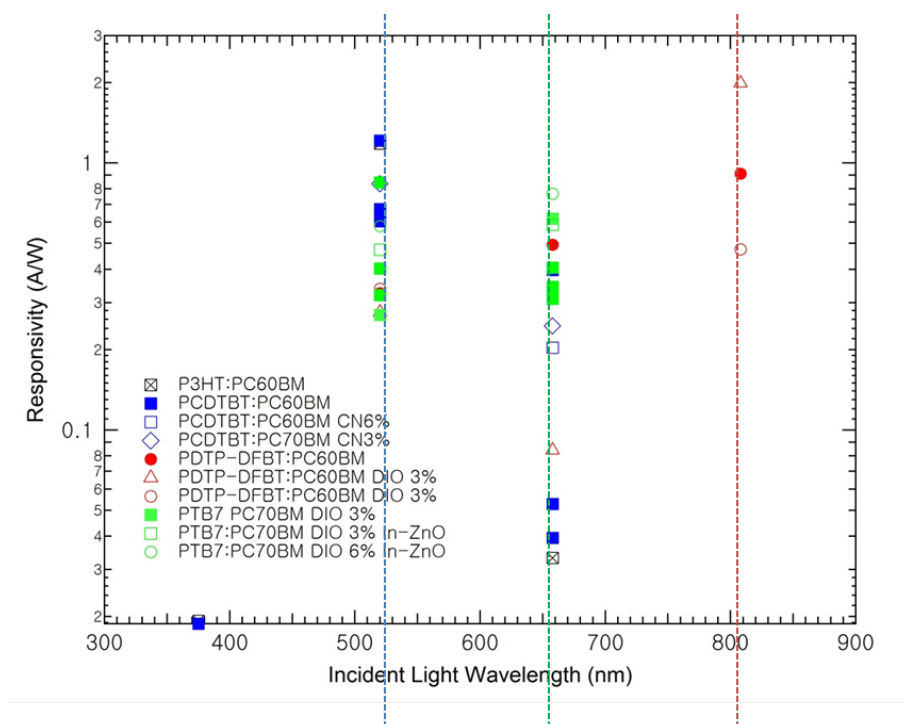


그림 1.3 본 실험에 측정한 소자들의 responsivity 기록 정리

Absorption edge가 약 800 nm 도너인 PTB7 는 responsivity가 520 nm, 658 nm 파장에서 증가하는 것을 확인할 수 있다. 광대역 포토디텍터를 만들 경우, 도너 두 개와 엑셉터 한 개를 섞어서 ternary 흡수층을 만들 경우, 작은 밴드갭 도너와 큰 밴드갭 도너를 섞으면 전 파장에서 높은 responsivity를 갖는 포토디텍터 성능을 가질 수 있을 것으로 예상된다.

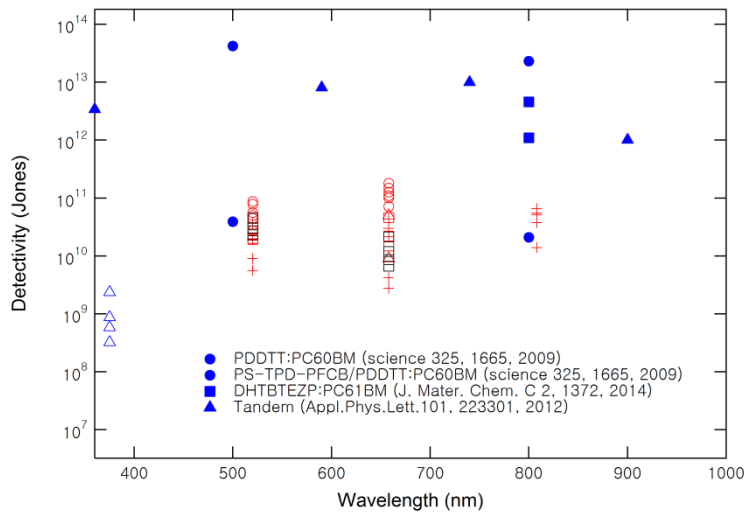


그림 1.4 본 실험에 측정한 소자들의 detectivity 기록 정리

그림 1.4는 본 실험에서 responsivity가 측정된 소자의 detectivity를 계산한 값을 다 표시해 보았다. 투명한 표시는 실험에 의한 detectivity를 표시한 것이고, 진한 파란색 표시는 다른 논문에 record 값을 표시해서 보았다. 타 논문과의 detectivity를 비교해 보면 본 논문과 차이가 나는 것을 확인하였고, detectivity 향상에 노력이 더 필요할 것으로 보인다.

2장. 실험 방법

2.1 유기물과 ZnO sol-gel 준비 및 소자 제작 방법

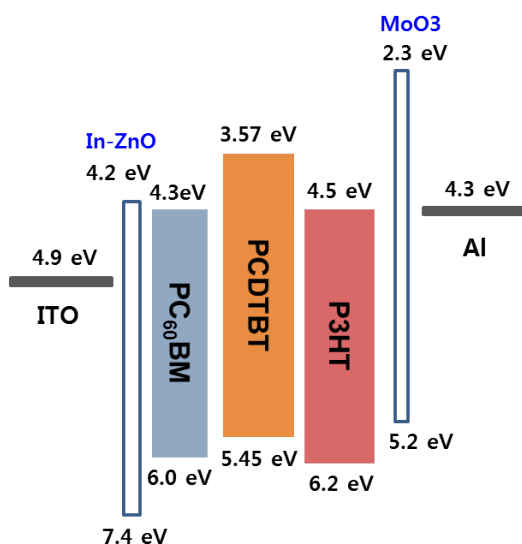


그림 2.1 소자의 구조 및 사용된 도너 엑셉터

그림 2.1은 energy level diagram 을 나타낸 것이다. inverted heterojunction device로써 In-ZnO를 an electron-transporting layer로 사용하고, PTB7 and PCDTBT를 도너 물질로 사용한 것이다. PC₆₀BM 은 electron-accepting material으로 사용되었고, MoO₃ 는 hole-transporting layer로 사용되었다. 전형적인 inverted structure는 ITO/In-ZnO/PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM/MoO₃/Al 가 사용되었다. In-ZnO 박

막은 sol-gel 스핀코팅 방식으로 형성되었다. Zinc acetate dihydrate 와 Indium (III) nitrate hydrate (sigma-aldrich) 가 ethanol and ethanolamine 혼합 용액에 녹아있다. Pristine PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM solutions가 1, 2-dichlorobenzene (ODCB)에 녹아 있다. 이 blend solution의 전체 농도는 50 mg/ml 이다. 6 ~ 10 vol%의 1, 8-diiodooctane 이 additive solvent로써 casting solution에 녹아있다. 상기의 용액을 2시간 동안 stirring을 시킨다.

Glass patterned indium-doped tin oxide (ITO) electrodes substrates은 sonication 되고 acetone, isopropyl alcohol, and deionized water 순서로 닦아진다. 기판은 120° C 에서 2시간동안 baking된다. 역구조의 경우, In-ZnO solution으로 ethanol에 녹아져 있으며, 세정된 ITO 패턴 글라스에 2000 rpm 스핀코팅으로 막을 형성한다. 이렇게 형성한 In-ZnO 막을 450°C 에서 2시간동안 baking 해준다. 1, 2-dichlorobenzene에 녹인 PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM을 In-ZnO 박막 위에 2000 rpm ~ 3500 rpm for 60 초 동안 glove box에서 스핀코팅 해준다. 그리고 MoO₃ (두께 = 100 nm) 와 Al 전극 (두께 = 1000 nm)를 고진공 ($\sim 10^{-6}$ Torr) 에서 차례대로 thermal evaporation 방식으로 증착해 준다. 소자의 active area는 1.96 mm², top and bottom 전극에 교차면적으로 지정한다.

2.2 소자 성능 측정 방법

2.2.1 photodetector 성능 평가

포토디텍터의 성능을 측정하기 위해서 그림 2.2와 같이 측정장비를 설치하였다. responsivity를 온도와 light power intensity를 변화시키면서 측정을 하였다. 식 2.1을 바탕으로 Responsivity (A/W)를 계산하였고, 이 실험에서 포토디텍터의 소자를 평가하는 수치로 사용되었다.

소자를 제작하지 마자, dark 와 illuminated 전류를 J-V 특성을 이용해서 측정한다. 이때 source meter (Keithley 2400)를 이용해서 J-V를 측정한다. Photodetector의 성능을 확인해보기 위해서 responsivity (A/W)를 계산한다. 저항 1 k Ω 에 측정되는 photovoltage를 이용해서 광전류로 변환을 한다. 이때 transient photocurrent 측정하기 위해서 digital oscilloscope (Tektronix TDS220)을 사용한다. UV photodetector의 responsivity를 측정하기 위해서 375 nm 파장의 laser diode (Crystal laser)로 소자에 광원을 입사시켜서 photoexcitation 시킨다. Visible과 Near-IR 영역에 photodetector의 responsivity를 측정하기 위해서 520 nm, 658 nm, 808 nm의 laser diode (Thorlab)를 사용하여 photoexcitation 시킨다. Photoresponse를 측정하기 위해서 광원이 비추는 동안 chopper frequency를 50~100 Hz 사이로 유지 하였다. battery를 이용해서 -9 V의 reverse bias를 걸어주었다.

Recombination decay time을 측정하기 위해서 Nd:YAG laser (Continum)

를 사용했는데, 파장을 410 nm, 510 nm, 610 nm, 710 nm로 바꿔가며 측정하였다.

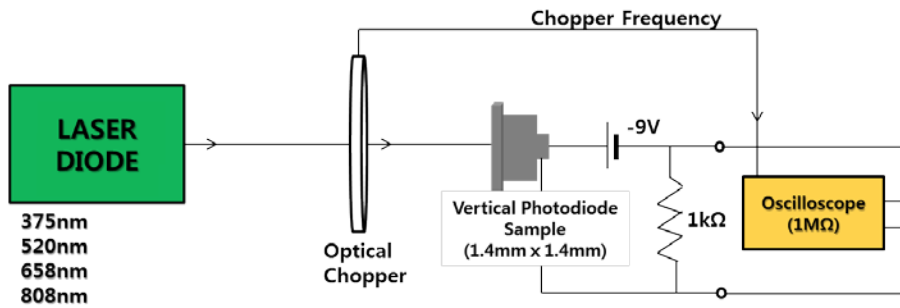


그림 2.2 파장에 따른 Responsivity 측정 장비

$$R = \frac{I_{ph}}{P_o} = \frac{\eta q \lambda}{hc} \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau^2}} G$$

I_{ph} : photocurrent (A)
 P_o : incident optical power (W)
 q : quantum efficiency
 ω : modulation frequency (Hz)
 τ : time constant
 G : photoconductive gain

식 2.1 Responsivity 계산 식

Light source로 사용된 것은 Laser diode가 사용되었다. UV (ultraviolet, Crystal Laser)영역은 375 nm, near-IR(infrared, Thorlab) 영역은 808 nm, Vis(visible) 영역은 520 nm, 658 nm 파장의 Light source가 사용되었다. 그리고 광학 렌즈를 이용해서 소자면적 (1.4 mm x 1.4 mm)에 거의 유사하게 빛이 집적되도록 조절하였다.

2.2.2 recombination decay time 측정

그림 2.3은 측정 장비의 구조를 나타내었다. 입사되는 광은 Nd:YAG laser pulse (Continum) 가 사용되었고, light power intensity를 ND filter 를 사용해서 light power intensity를 변화시켰다. laser 파장을 410 nm, 510 nm, 610 nm, 710 nm 로 다양하게 변화시켜 보았다. 광원을 나누어서 한쪽은 소자로 들어가게 위치하고, 하나는 photodetector에 입사시켜서 oscilloscope의 trigger 신호로 사용을 하였다. 오실로스코프를 통해서 photo voltage를 측정하였고, light power intensity를 변화시키며 photo voltage 측정하였다.

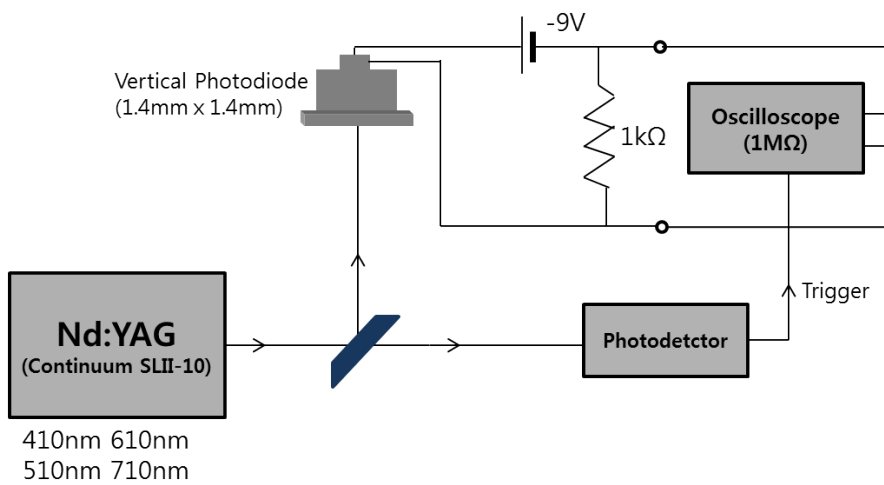


그림 2.3 Decay time 측정을 위한 실험 측정 set up

3장. 큰 밴드갭을 갖는 UV photodetector

단파장 영역에서 동작하는 유기물 photodetector 개발이 이루어져왔다. 단파장용으로 연구 되어진 유기물 센서의 경우 UV 영역에 감도가 좋은 ultra wide 밴드갭 물질이 사용된 연구에는 ITO/PEDOT:PSS/donor/NSN/LiF/Al 구조를 가지며 전자 억셉터로 ultra wide bandgap 물질로써 Silane-containing triazine derivative (NSN) 이 사용되었다. 전자 도너로는 (PFH), (m-MTDATA), (PFP), (PVK) 등이 사용되어졌다. PFP/NSN을 흡수층으로 사용된 경우 0.245 A/W (파장 340 nm) (-12 V) 성능을 보여주고 있고, m-MTDATA/NSN 이 흡수층으로 사용된 경우 0.696 A/W (-12 V) 성능을 가지고 있다. [27] 그리고 ITO/ m-MTDATA(10 nm)/ m-MTDATA:Bphen (1:1, 60 nm)/ Bphen (10 nm)/ Cs₂CO₃:Bphen 30wt % (10 nm)/ Al (12 nm)/ TPD (40 nm) 구조를 사용한 경우 0.309 A/W (파장 <280 nm), 1×10^{12} cmHz^{1/2}/W의 성능을 보여주고 있다. TPD의 두께에 따라서 responsivity가 변화하는 것을 확인하였다. [28] ITO/ m-MTDATA:Gaq₃ (80 nm)/ Al 구조에서 성능이 0.338 A/W (파장 365nm) 이 개발되었는데, 물질에 따라 흡수율이 파장에 따라 변화하였다. [29] 본 연구에서는 밴드갭이 큰 두 가지 도너를 가지고 375nm 파장에서 responsivity가 어떻게 변화하는지 확인해 보았다.

3.1 P3HT:PC₆₀BM과 PCDTBT:PC₆₀BM의 도너와 엑셉터 비율에 따른 Nanomorphology 변화 (단파장 영역, UV-Photodetector)

3.1.1 P3HT:PC₆₀BM 의 Responsivity 와 Nanomorphology 분석

단파장 375 nm 에 대한 소자의 responsivity의 성능 변화를 관찰하였다. UV detector 의 경우 변화하는 dark current에 의한 leakage current 증가 여부가 성능에 영향을 미치는 것으로 사료된다. 실험에 의하면 가시광 영역에서 동작하는 (파장 520 nm, 658 nm)의 경우에는 영향을 받는 것으로 생각된다. 표 3.1은 실험 인자의 변화를 나타내었다. P3HT:PC₆₀BM의 농도를 20 mg/ml, 50 mg/ml 두 가지와 도너와 엑셉터 비율을 1:1과 1:2 두 가지로 변화시켜가면서 실험을 수행하였다. 그림 3.1 흡수율과 light power intensity에 따른 responsivity를 측정하였다. P3HT-A3의 흡수율이 P3HT-A4의 흡수율에 비해 높은 것에 따라서 responsivity도 큰 것으로 보아, 흡수율과 responsivity의 연관성이 있는 것으로 보인다. 그림 3.2에서 dark current가 감소할수록 responsivity가 증가하는 특성을 확인할 수 있다. 특히 농도가 50 mg/ml로 증가하여 흡수층이 두꺼워질 수록 dark current가 감소하는 것을 확인할 수 있습니다. 그리고 이는 roughness가 증가하는 경향성도 함께 나타난다. 그림 3.6에서 P3HT:PC₆₀BM는 XRD의 peak

intensity를 확인해보면 결정성이 존재하는 것을 확인할 수 있다.

Sample	Device	Concentration	Weight Ratio (donor:PC ₆₀ BM)	Thickness (nm)
P3HT-A1	P3HT:PC ₆₀ BM	20mg/ml	1:1	170
P3HT-A2			1:2	140
P3HT-A3		50mg/ml	1:1	290
P3HT-A4			1:2	270

표 3.1. P3HT:PC₆₀BM의 농도와 도너 엑셉터의 비율 변화

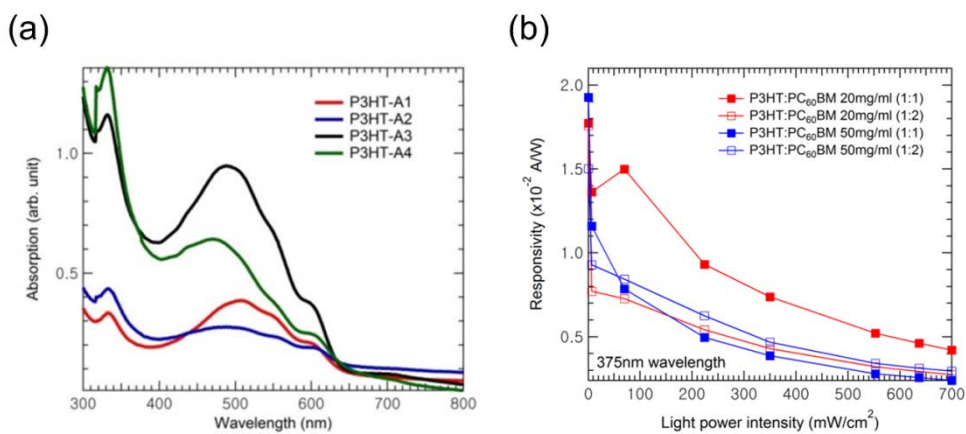


그림 3.1 P3HT:PC₆₀BM의 (a) 흡수율과 (b) light power intensity (mW/cm²)에 따른 Responsivity 변화

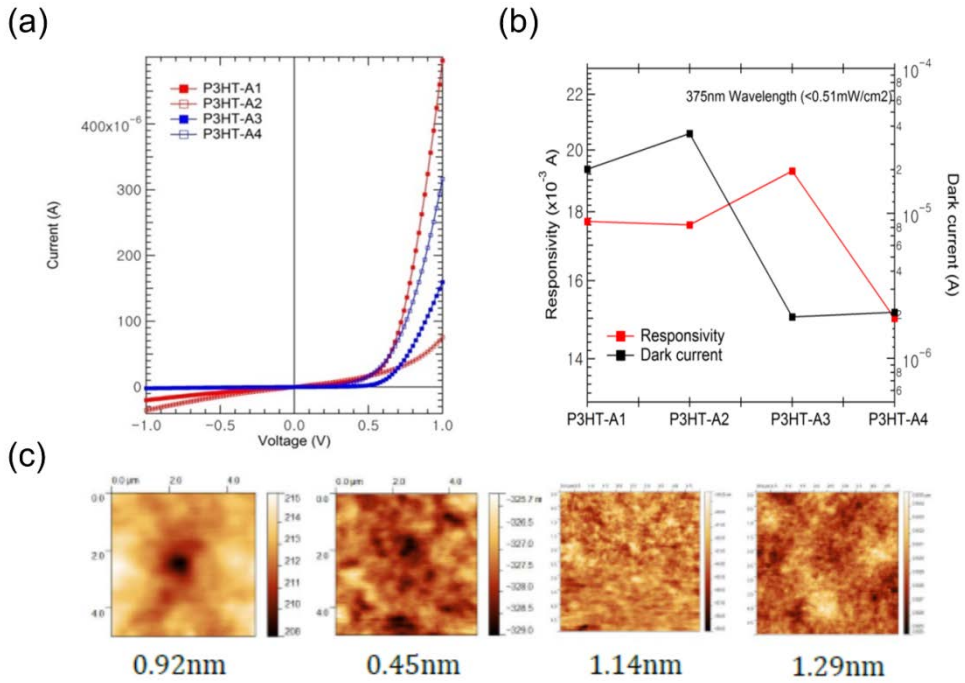


그림 3.2. P3HT:PC₆₀BM의 (a) Dark current와 (b) Responsivity (375 nm 파장, <10mW/cm²)와 dark current (-1V)의 상관 관계 (c) AFM image와 RMS값 왼쪽에서 순서대로 P3HT-A1, P3HT-A2, P3HT-A3 , P3HT-A4

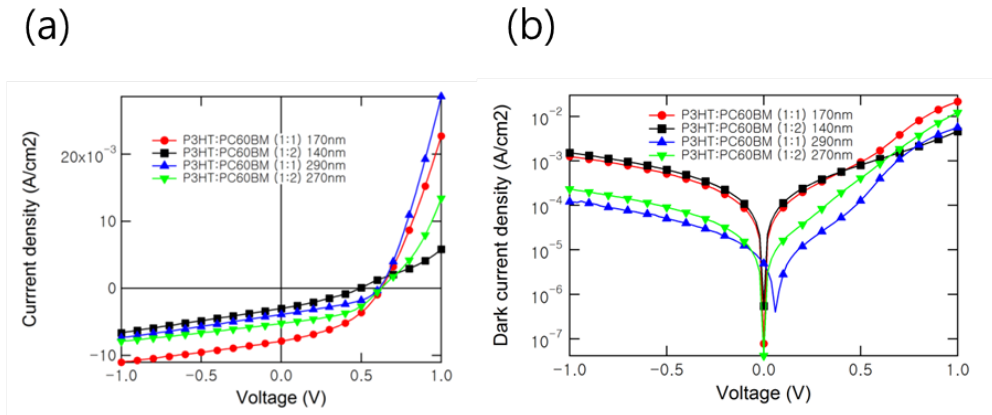


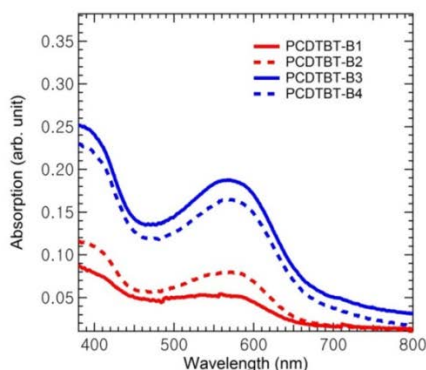
그림 3.3 P3HT:PC₆₀BM 의 농도와 비율에 따른 (a) J-V 그래프와 (b) dark JV

아래 표 3.2는 PCDTBT:PC₆₀BM의 전체 농도와 도너와 엑셉터 비율의 변화를 나타내었고, 그림 3.5는 RMS와 responsivity 사이의 상관관계를 나타내었다. 앞서 P3HT와 같이 두께가 두꺼울 수록 RMS 값이 크며, responsivity가 증가하는 경향을 나타내며, 이것은 dark current가 감소하는 것과도 관계가 큰 것을 알 수 있다. 하지만 도너 PCDTBT의 경우 P3HT 보다는 RMS 차이가 농도의 변화에 크게 영향을 받지 않는다는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 P3HT의 타고난 결정성이 강한 것이, 전체 농도 변화에 따른 결정성 및 roughness 변화에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. amorphous phase에 가까워지면서, 막의 결정성이 자체적인 농도변화보다는 additive solvent 등의 영향을 많이 받는다는 것을 알 수 있다. 그림 3.4는 responsivity가 증가하는 것이, 두께가 증가하면서 흡수가 증가하는 것과 연관이 있는 것으로 보인다.

Sample	Device	Concentration	Weight Ratio (donor:PC ₆₀ BM)	Thickness (nm)
PCDTBT-B1	PCDTBT:PC ₆₀ BM	17.5mg/ml	1:2	160
PCDTBT-B2			1:5	100
PCDTBT-B3		30mg/ml	1:2	270
PCDTBT-B4			1:5	230

표 3.2. PCDTBT:PC₆₀BM의 농도와 도너, 엑셉터의 비율 변화,

(a)



(b)

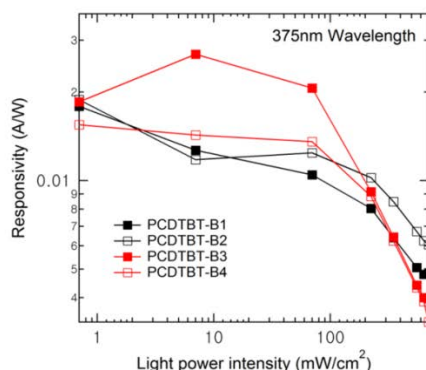
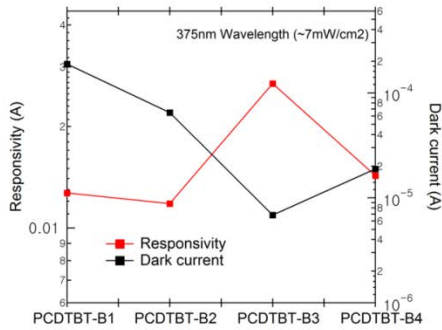


그림 3.4. PCDTBT:PC₆₀BM 의 (a) 흡수율과 (b) light power intensity (mW/cm^2) 에 따른 Responsivity 변화

그림 3.4은 (a) 흡수율과 (b) 광량에 따르는 responsivity를 나타냈다. PCDTBT-B3는 responsivity가 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 흡수율도 증가하는 것으로 보인다. 그림 3.5 (b)는 responsivity와 AFM으로 표면 roughness를 나타내었다. PCDTBT-B3, PCDTBT-B4 같은 경우에도 P3HT 경우와 마찬가지로 dark current가 감소하고 responsivity가 증가하는 경향성을 나타내고 있다. 두꺼워서 Responsivity가 클수록 roughness도 증가하는 것도 관찰할 수가 있다. 그림 3.6에서는 두꺼울수록 photo current가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그림 3.7에서 recombination 상수를 확인해 보았다. P3HT에서는 P3HT-A3, P3HT-A4를, PCDTBT는 PCDTBT-B3, PCDTBT-B4이 recombination 상수가 감소 하는 것을 확인할 수 있다. 이 recombination 상수는 0.5에 가까워 질수록 monomolecular recombination 보다는 bimolecular recombination에 가깝다.

(a)



(b)

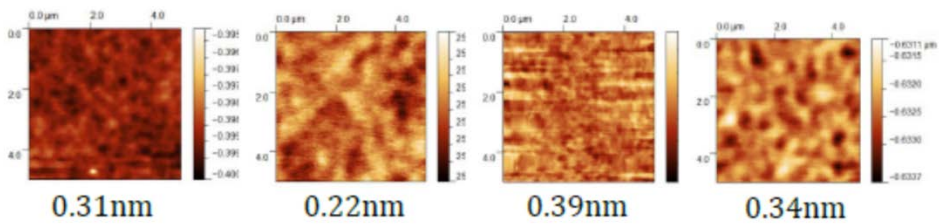
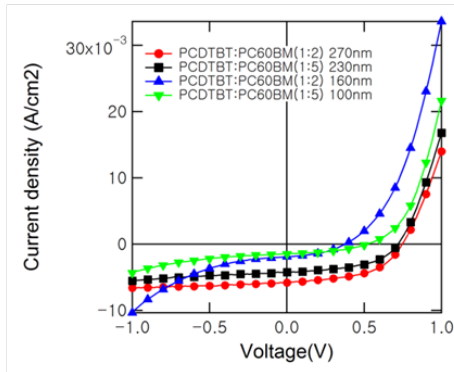


그림 3.5. PCDTBT:PC₆₀BM의 농도와 도너, 억셉터 비율에 따른 RMS 수치
 (a) Responsivity (375nm 파장, < 10 mW/cm²)와 dark current (-1V)의 상관 관계 (b) AFM image와 RMS값 왼쪽으로부터 PCDTBT-B1, PCDTBT-B2, PCDTBT-B3, PCDTBT-B4

(a)



(b)

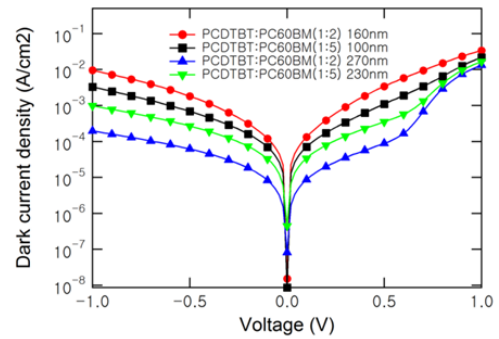
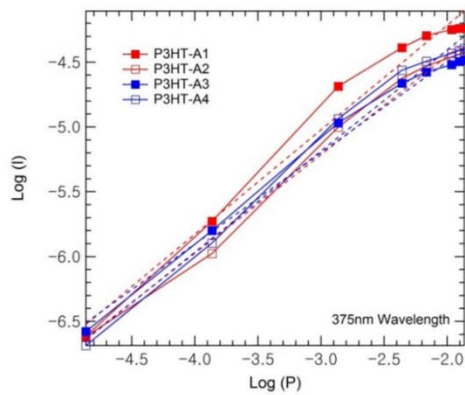


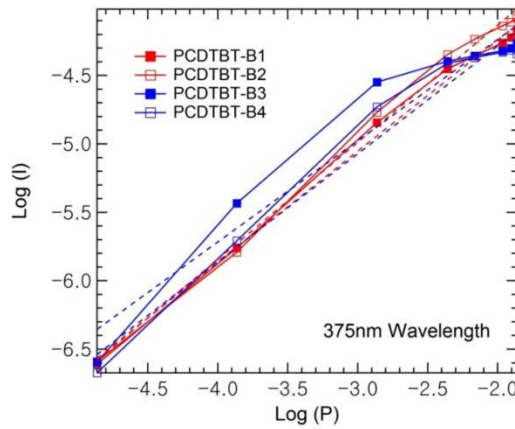
그림 3.6. PCDTBT:PC₆₀BM의 농도와 비율에 따른 (a) JV 그래프와 (b) dark JV

(a)



	P3HT-A1	P3HT-A2	P3HT-A3	P3HT-A4
Recombination Coefficient(cm^3s^{-1})	0.81	0.76	0.70	0.78

(b)

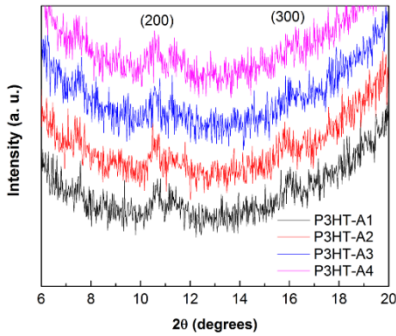


	PCDTBT-B1	PCDTBT-B2	PCDTBT-B3	PCDTBT-B4
Recombination Coefficient(cm^3s^{-1})	0.81	0.86	0.74	0.79

그림 3.7 P3HT와 PCDTBT의 recombination 상수 분석 (1-sun 광원에서의 분석) (a) P3HT:PC₆₀BM (b) PCDTBT:PC₆₀BM.

그림 3.8은 X-ray diffraction (XRD) 를 P3HT:PC₆₀BM 막과 PCDTBT:PC₆₀BM에서 측정한 것이다. 결정성을 확인하게 위해서 2θ ($6 \sim 20^\circ$ C) 범위에서 측정을 하였다. 이 범위에서 peak가 발달한 것을 보면, 결정성이 존재하고 있다는 것을 알 수 있다. 하지만 소자 각각의 결정성을 비교하는 것에는 한계가 있으며, P3HT:PC₆₀BM과 PCDTBT:PC₆₀BM 막의 결정성이 존재하는 있는 것만 확인 가능하다.

(a)



(b)

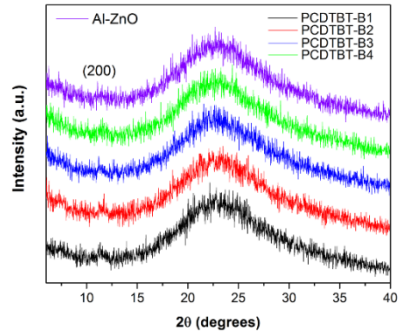


그림 3.8. X-ray diffraction (XRD) patterns of (a) P3HT:PC₆₀BM and (b) PCDTBT:PC₆₀BM

3.1.2 Recombination decay time 분석

Nd:YAG short pulse를 이용해서 P3HT:PC₆₀BM과 PCDTBT:PC₆₀BM의 photovoltage 변화를 각각 확인하였다. 그리고 광량을 변화함에 따라서 photovoltage 감소율이 어떻게 다른 것인지 관찰하였다. 아래 그림 3.9는 P3HT:PC₆₀BM의 시간에 따른 photovoltage 감소되는 속도를 확인하였다. 입사 광량이 줄어들수록 decay 되는 속도가 빨라지는 것을 알 수가 있다. 높은 광량이 입사되므로 인해서 carrier가 발생이 많아짐으로 인해서 감소율이 작아진다는 것을 알 수 있다. 이것으로 P3HT:PC₆₀BM은 410 nm과 장에서 monomolecular recombination이 강하다는 것을 확인할 수 있다.

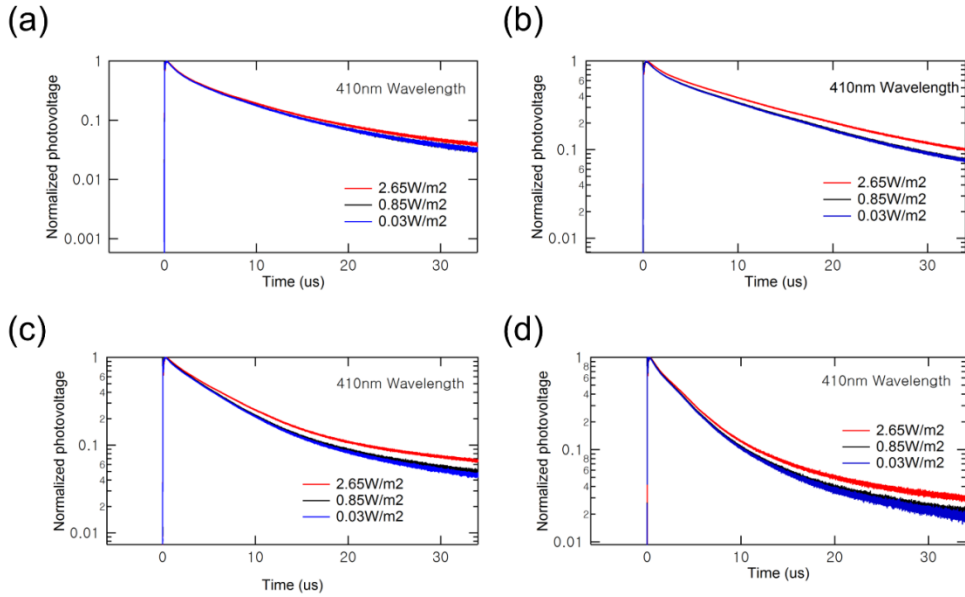


그림 3.9 Normalized photovoltage (a) P3HT:PC₆₀BM (1:1) 20 mg/ml, (b) P3HT:PC₆₀BM (1:2) 20 mg/ml, (c) P3HT:PC₆₀BM (1:1) 50 mg/ml, (d) P3HT:PC₆₀BM (1:2) 50mg/ml

그림 3.10은 PCDTBT:PC₆₀BM에 대한 광량이 감소함에 따라서 decay되는 속도가 일정하다는 것을 볼 수 있다. 그러므로 비율에 상관없이 monomolecular recombination 특성을 볼 수 있다.

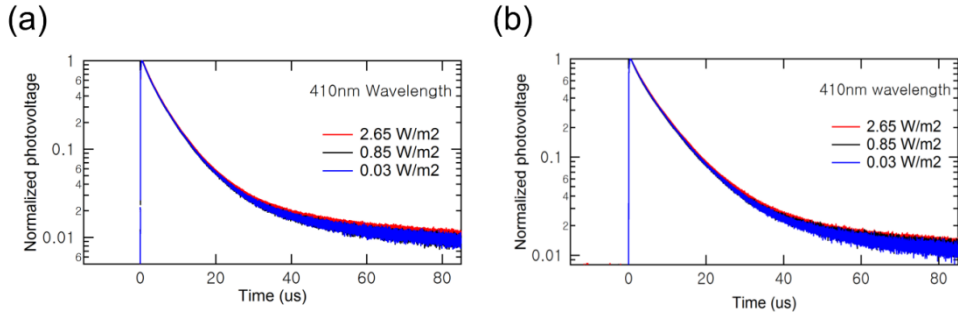


그림 3.10 Normalized photovoltage (a) PCDTBT:PC₆₀BM (1:2) 30 mg/ml, (b) PCDTBT:PC₆₀BM (1:5) 30 mg/ml

3.1.3 Detectivity 분석

그림 3.11 에서 PCDTBT:PC₆₀BM 에서의 responsivity와 detectivity를 비교 해 보았다. Detectivity 의 경우 Shot noise가 지배적이라 가정 할 때, 아래 식에 따라서 구할 수 있다. R 은 responsivity이며, I_d dark current density, e 는 absolute value of the electron charge 입니다.

$$D^* = \frac{R}{\sqrt{2eI_d}} \text{ (Jones)}$$

그림 3.11의 detectivity를 확인해 본 결과 두께가 두꺼운 PCDTBT:PC₆₀BM 의 경우에 detectivity가 크다는 것을 확인할 수 있다. 이것은 PCDTBT:PC₆₀BM 30 mg/ml (1:5)의 경우 작은 dark current 덕분에

detectivity가 큰 것으로 보인다. 그러므로 가능한 흡수층이 두꺼울 경우 responsivity 크다면, dark current가 작기 때문에 detectivity에서 유리할 것으로 보인다.

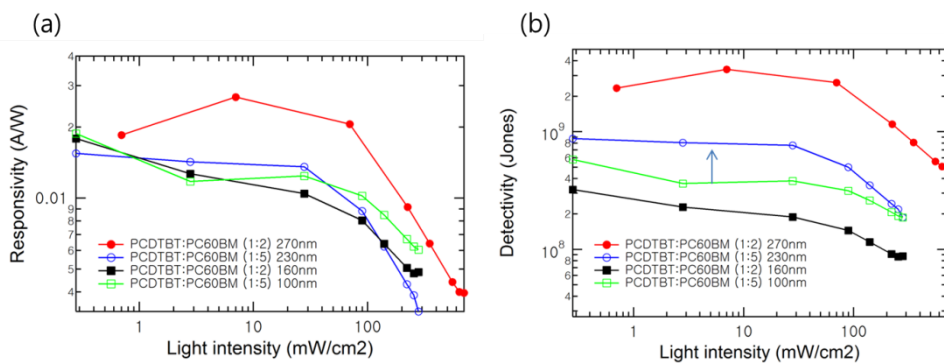


그림 3.11 PCDTBT:PC₆₀BM 에서의 (a) Responsivity (A/W), (b) detectivity (Jones)

4장. 작은 밴드갭을 갖는 유기물을 사용한 Near-IR Photodetector

작은 밴드갭 물질이 합성 됨에 따라서 유기물 photodetector에서 가장 활발히 연구가 이루어지고 있는 부분이 Near-IR 영역의 photodetector 이다. 흡수층을 Pentacene/C₆₀ 유기물 multilayer로 사용된 photodetector가 연구 되었다. 이것은 singlet exciton 이 두개의 triplet excitons ($S_1 \rightarrow 2T_1$) 되는 singlet fission 원리를 이용한 소자이다. 파장 ~800 nm에서 doubling quantum efficiency 현상을 확인할 수 있다. [30] 작은 밴드갭을 갖는 도너 PDDTT를 합성해서 성능을 측정하였다. ITO/PEDOT/PDDTT:PC₆₀BM/Al 구조를 갖고 있다. 이것은 self-assembled nanomorphology 성질을 갖고 있으며 detectivity는 ($> 10^{12}$ cm Hz^{0.5}/W)의 성능을 보여주고 있다. 작은 밴드갭을 갖는 도너 물질인 PDDTT(~ 0.8 eV)은 300 nm ~ 1450 nm 흡수 범위를 갖고 있는 것이 특징이다. Responsivity는 0.22 A/W (λ = 800 nm) 이다. 특히 연구에서는 PDDTT/Si/InGaAs, ITO/PS-TPDPFCB/PDDTT:PC₆₀BM/C₆₀/Al 구조에서 파장 500 nm (4.2×10^{13} Jones), 파장 800 nm (2.3×10^{13} Jones) 성능을 보여주면 실리콘 포토디텍터와 견줄만한 성능을 보여주고 있다 [31]. 본 연구에서 낮은 밴드갭을 가진 도너를 세가지 사용하여, responsivity와 detectivity 변화를 확인해 보았다.

4.1 PDTP-DFBT:PC₇₀BM과 PCDTBT:PC₇₀BM의 농도와 파장 변화에 따른 Nanomorphology 변화 (Near-IR)

도너인 PDTP-DFBT 의 경우 Yang Yang 그룹에서 사용을 하였다. [32] 흡수 영역의 경우 약 300 nm ~ 900 nm 까지 사용하는 태양전지용 흡수 층이다. 아래와 같이 표 4.1와 같이 PDTP-DFBT:PC₆₀BM 의 실험 조건을 변화시켜 보았다. 두 가지 인자를 사용하였는데 전체 농도 비율을 (10 mg/ml, 20 mg/ml 그리고 30 mg/ml) 변화시켰고, DCB (1,2-Dichlorobenzene)에 additive solvent인 DIO 3vol% 사용 유무를 가지고 실험을 수행하였다.

		Thickness (nm)
PDTP-DFBT-1	PDTP-DFBT:PC ₆₀ BM 10mg/ml (1:2)	~120nm
PDTP-DFBT-1-DIO	PDTP-DFBT:PC ₆₀ BM 10mg/ml (1:2) DIO 3%	~90nm
PDTP-DFBT-2	PDTP-DFBT:PC ₆₀ BM 20mg/ml (1:2)	~200nm
PDTP-DFBT-2-DIO	PDTP-DFBT:PC ₆₀ BM 20mg/ml (1:2) DIO 3%	~180nm
PDTP-DFBT-3	PDTP-DFBT:PC ₆₀ BM 30mg/ml (1:2)	~300nm

Responsivity by morphology

- 808nm wavelength
 $R_{PDTP-DFBT(method\ 1+method\ 2)} < R_{PDTP-DFBT(method\ 2)}$
- 658nm wavelength
 $R_{PDTP-DFBT(method\ 1+method\ 2)} > R_{PDTP-DFBT(method\ 2)}$
- 520nm wavelength
 $R_{PDTP-DFBT(method\ 1+method\ 2)} \approx R_{PDTP-DFBT(method\ 2)}$
- ✓ method 1 : High concentration or change of donor: acceptor ratio
- ✓ method 2 : Additive solvent

표 4.1. PDTP-DFBT:PC₆₀BM 공정 조건 변화 및 파장별 responsivity 요인

그림 4.1 (a)-(c)은 작은 밴드갭을 도너를 갖는 PDTP-DFBT:PC₆₀BM 박막의 농도 10 mg/ml 조건에서 광량에 따라 responsivity를 정리한 것이다. DIO를 추가한 박막에서의 responsivity의 상승 효과를 관찰할 수 있었으며, 장파장으로 갈수록 responsivity의 증가 효과를 명확히 확인할 수 있다. 그림 4.1 (c) 입사파장 808 nm의 작은 light density에서 DIO 3%를 additive solvent로 사용한 효과를 크게 확인할 수 있었다.

그림 4.1 (d)와 같이 농도가 10 mg/ml에서 30 mg/ml로 증가해서 막이 두꺼워질수록 responsivity가 증가하는 경향을 찾을 수 있다. 특히 입사되는 파장이 520 nm에서 808 nm로 증가함에 따라서 responsivity 증가율이 커지는 것을 볼 수 있다.

그리고 그림 4.1 (d) RMS의 크기는 셀 사이에 차이가 있지만, 20 mg/ml이 가장 큰 것을 볼 수 있다. 농도에 대한 RMS 변화가 아주 크지는 않은 것으로 보인다. 하지만 최대 농도에서 (30 mg/ml) responsivity가 전체 파장에서 큰 것으로 보아, 두께의 증가와 흡수율 증가에 영향을 받았다고 유추해 볼 수 있다.

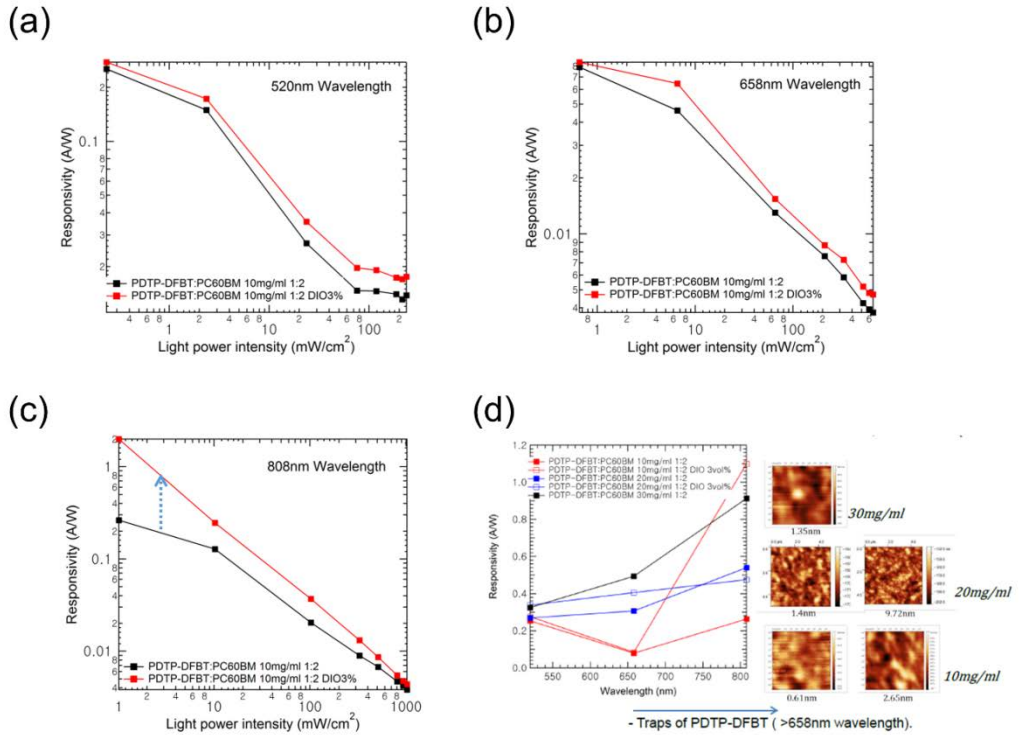


그림 4.1. 입사광 세기에 따른 PDTP-DFBT:PC₆₀BM 의 Responsivity 및 AFM image 정리 (a) 입사파장 520 nm (b) 658 nm (c) 808 nm. (d) 10 mW/cm²에서의 농도 변화와 파장 변화에 따른 responsivity 와 AFM image

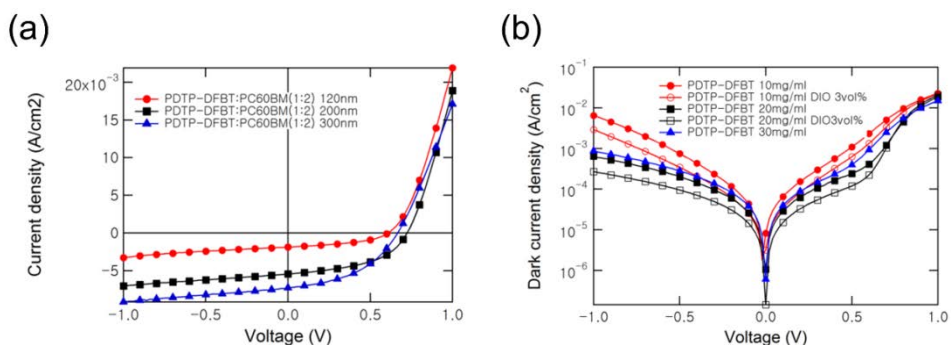


그림 4.2 PDTP-DFBT:PC₆₀BM 두께 변화에 따른 (a) JV 및 (b) dark JV 그래프

파장 520 nm에서 responsivity와 detectivity 정리한 것이 그림 4.3에 나타나 있다. Detectivity 증가율로 보아 20 mg/ml의 경우 dark current도 작은 것으로 보이고, DIO additive solvent를 첨가하였을 때 dark current가 더 작아지는 것을 detectivity와 그림 4.2 (b)를 통해 알 수 있다.

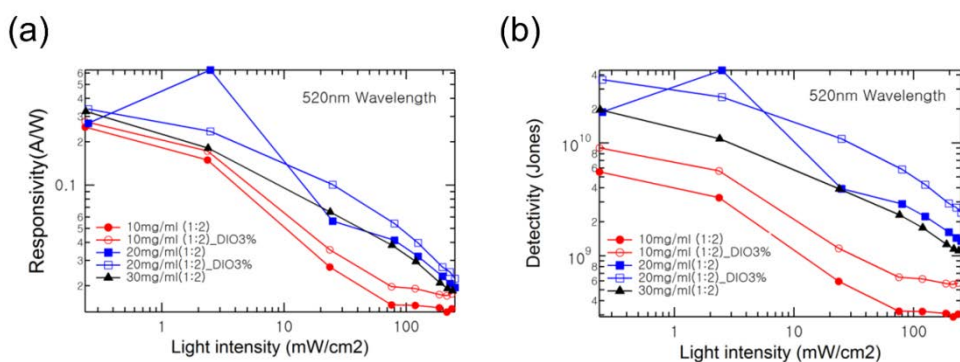


그림 4.3 파장 520 nm 에서 측정된 (a) responsivity와 (b) detectivity

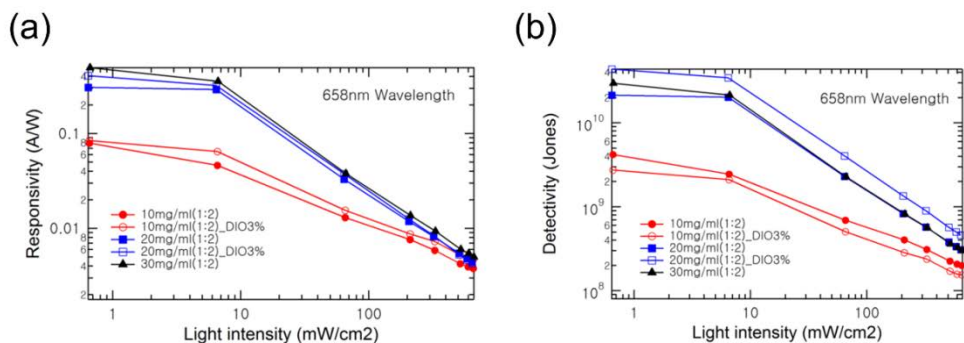


그림 4.4 파장 658 nm에서 측정한 (a) responsivity와 (b) detectivity

그림 4.4에서 658 nm 파장에서의 detectivity는 responsivity와 경향은 유사하나, PDTP-DFBT:PC₆₀BM 20 mg/ml (1:2) 에 DIO를 3% 섞을 경우, dark current 가 감소한 것으로 보인다. 그래서 detectivity는 증가하는 것이 관찰된다. 특히 그림 4.4의 658nm 파장의 광원을 입사 시켰을 때 responsivity의 두께에 대한 의존성이 큰 것으로 보인다. 그림 4.5는 파장 808 nm가 입사될 때 responsivity와 detectivity 를 나타낸다. PDTP-DFBT:PC₆₀BM 20 mg/ml (1:2)에 DIO를 3% 섞을 경우, detectivity가 증가하는 것으로 보아 dark current가 감소하는 것으로 관찰된다. 808nm 입사 파장일 경우 520nm, 658nm 와 다르게 responsivity의 두께에 대한 의존성이 낮은 것으로 관찰된다.

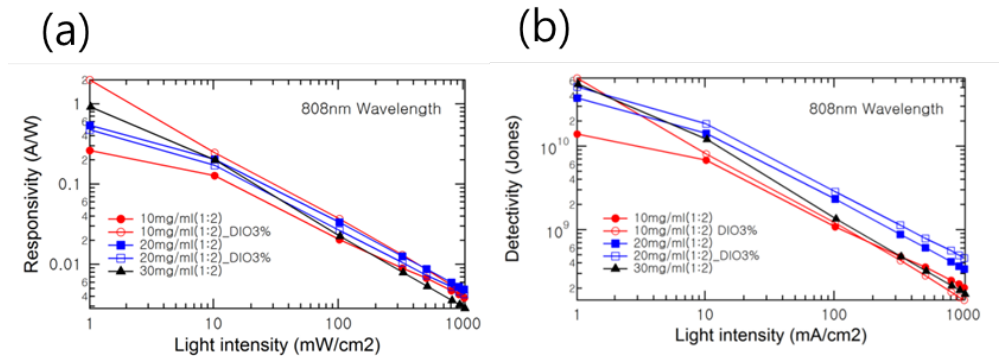
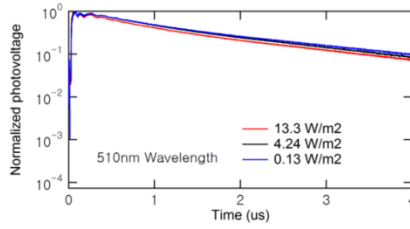


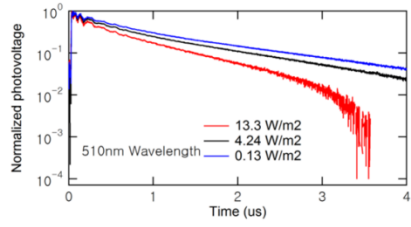
그림 4.5 파장 808 nm에서 측정한 (a) responsivity와 (b) detectivity

그림 4.6는 Nd:YAG의 short pulse를 입사시켜서 decay time을 log scale로 나타낸 것이고, 파장에 따라 변화하는 decay 변화를 확인하였다. DIO 3%를 첨가함에 따라서 높은 광량에 따라 감소하는 decay 속도가 빠른 것으로 보인다. 그림 4.6 은 510 nm, 610 nm, 710 nm 파장에서 관찰되고 있는 특성이다. DIO 3%가 첨가됨에 따라서 bimolecular recombination이 시작 되는 것으로 확인된다.

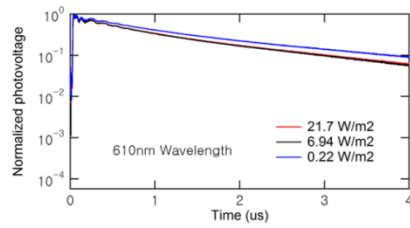
(a)



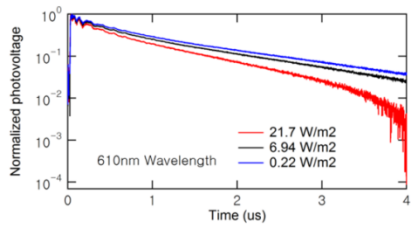
(b)



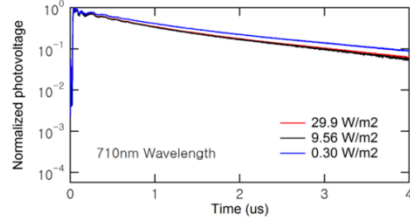
(c)



(d)



(e)



(f)

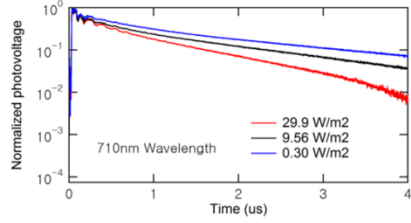


그림 4.6 PDTP-DFBT:PC₆₀BM 의 광량에 따라 decay 속도 PDTP-DFBT 10 mg/ml 에서 (a) w/o DIO 파장 510 nm, (b) DIO 3% 파장 510 nm, (c) w/o DIO 파장 610 nm, (d) DIO 3% 파장 610 nm, (e) w/o DIO 파장 710 nm, (f) DIO 3% 파장 710 nm

4.2 PTB7:PC₇₀BM 농도와 파장 변화에 따른 Nanomorphology 변화

최근 태양전지에서 낮은 밴드갭과 안정된 전도도 특성을 보이는 도너 물질인 PTB7을 엑셉터 PC₇₀BM 물질과 블렌드해서 실험을 해보았다. PTB7은 amorphous 성질의 물질로써, 소자의 성능 특성을 향상시키기 위해서 additive solvent를 사용하는데, 이 실험에서는 DCB의 additive solvent로 DIO (1,8-diiodooctane)를 사용하였다. 처음 실험에서는 표 4.2에 나타낸 것 같이 DIO의 solvent 비율과 코팅 속도를 조절하였다. 전체 농도를 50 mg/ml로 하여 두께를 올려서 실험을 하였다. 가시광 영역에서 520 nm와 658 nm 파장을 사용했고 전체 실험에서 보았을 때, 520 nm에서 보이는 responsivity와 658 nm에서의 responsivity가 반대되는 특성을 보인다. 즉 520 nm에서 responsivity가 클 경우, 658 nm에서는 다소 감소하는 경향을 보인다. 특히 그림 4.7 에서와 같이 DIO 물질 비율이 증가할 경우 (PTB7:PC₇₀BM_thick-3) 520 nm 파장에서의 responsivity가 영향을 받는 것을 볼 수 있는데, 이는 농도가 높은 50 mg/ml 조건에 DIO의 비율이 높을 때 발견할 수 있는 특성이다. 다른 조건에서는 520 nm와 658 nm에서의 responsivity 차이가 거의 없고, 658 nm에서 responsivity가 다소 크다는 특징을 보이고 있다.

실험에 의하면 PTB7:PC₇₀BM은 520 nm 보다는 658 nm에서 큰 responsivity 특성을 보이는 amorphous한 박막으로 보이지만, DIO 비율이나 spin coating 속도에 의해서 박막의 결정성 등이 변화하여 파장에 따

른 responsivity 크기를 변화시킬 수도 있다.

		DIO (%)	Thickness (nm)
PTB7:PC70BM_thick-1	PTB7:PC70BM 50mg/ml (1:1.5) 3000rpm	3	~170nm
PTB7:PC70BM_thick-2	PTB7:PC70BM 50mg/ml (1:1.5) 3500rpm	3	~180nm
PTB7:PC70BM_thick-3	PTB7:PC70BM 50mg/ml (1:1.5) 3000rpm	6	~200nm
PTB7:PC70BM_thick-4	PTB7:PC70BM 50mg/ml (1:1.5) 3500rpm	6	~210nm

표 4.2 PTB7:PC₇₀BM 공정 조건 변화(DIO농도 조절)

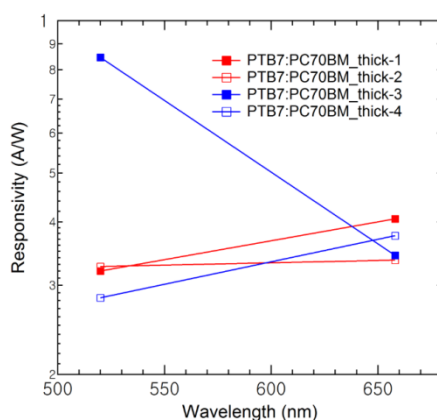


그림 4.7 PTB7:PC₇₀BM 소자의 파장 520 nm, 658 nm 에서 responsivity 특성

아래 그림 4.9 은 두꺼운 50 mg/ml에서 PTB7:PC₇₀BM (1:1.5)에서 DIO를 6 vol%에서 10 vol%로 증가시키고 520 nm 파장을 사용한 그래프이다. 그림 4.9 (a) DIO 10 vol%에서 responsivity 가 증가하는 경향을 볼 수 있다. 그

러나 그림 4.9 (b) 에서는 4000 rpm DIO 10% 에서 detectivity가 감소하는 경향을 보아 DIO 10%에 의해서 dark current가 증가하는 것을 확인했다. 그림 4.8 에서도 dark current 증가를 직접 확인할 수 있다.

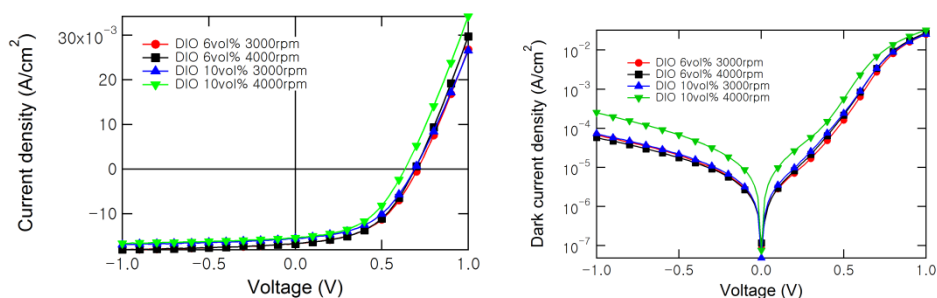


그림 4.8 PTB7:PC₆₀BM additive 비율 변화에 따른 (a) JV 및 (b) dark JV 그래프

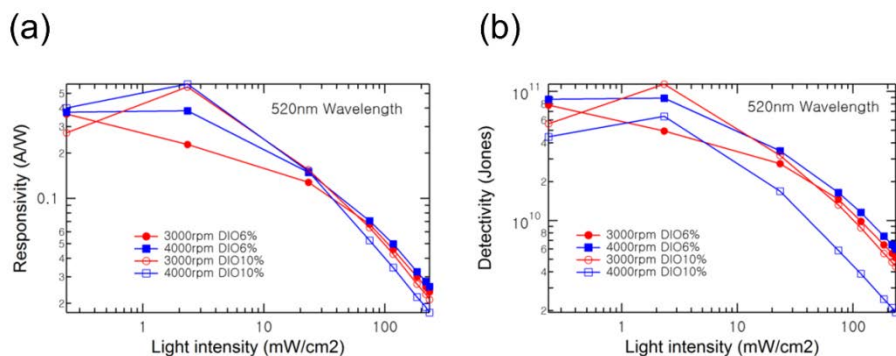


그림 4.9 PTB7:PC₇₀BM 50 mg/ml (1:1.5)의 파장 520 nm에서의 Responsivity와 detectivity

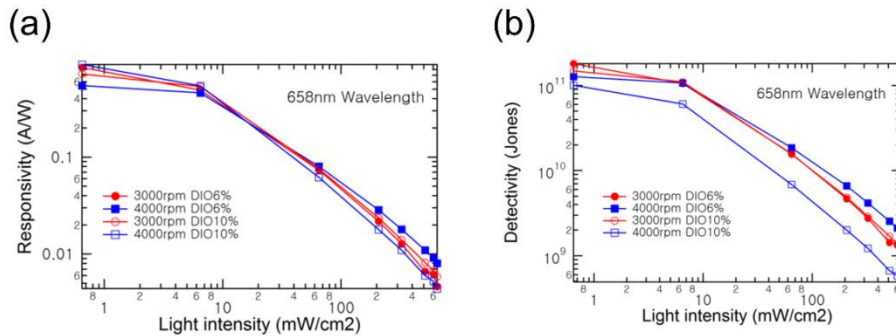


그림 4.10 PTB7:PC₇₀BM 50 mg/ml (1:1.5)의 파장 658 nm에서의 responsivity와 detectivity

그림 4.10은 그림 4.9을 658 nm 파장에서 측정한 그래프이다. Responsivity에서는 차이가 적고 그림 4.10 (b) detectivity는 DIO 10% 4000 rpm가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 앞에서 측정한 dark current가 증가했다는 것으로 알 수 있다.

두번째, PTB7:PC₇₀BM의 전체 농도를 10 mg/ml로 낮추고 도너와 엑셉터 비율만을 조절해서 실험을 하였다. (표 4.3) 도너와 엑셉터 비율은 1:1에서 1:2로 엑셉터의 비율을 증가하는 방향으로 변화시켰다. 그림 4.11 (a) 도너와 엑셉터의 비율이 1:1, 즉 도너의 비율이 증가하는 방향으로 실험을 했을 때, 658 nm 파장에서 responsivity가 증가하는 것을 알 수 있는데, 이것은 PTB7:PC₇₀BM의 막이 amorphous 특성이 커졌고, PTB7의 비율이 증가하면서 흡수율이 증가했기 때문으로 보인다. 그리고 1:2로 증가함에 따라 파장 520 nm의 responsivity가 658 nm의 responsivity보다 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이것은 그림 4.11 (b)의 증가된 막의 RMS 크기로

알 수 있다. 이때 RMS의 값은 1:1.5에서 가장 크지만, 비율별로 차이는 크지 않은 편이다. 이것의 PTB7 물질이 amorphous 한 성질을 가지고 있기 때문에 RMS에서 큰 차이를 보이고 있지 않은 것이다. 1:1로 donor 비율이 증가하게 되면, 막의 aggregation한 특성이 상대적으로 증가하는 경향을 보일 것이다.

		DIO (%)	Thickness (nm)
PTB7:PC70BM_thin_1:1	PTB7:PC70BM 10mg/ml (1:1)	3	~65
PTB7:PC70BM_thin_1:1.5	PTB7:PC70BM 10mg/ml (1:1.5)	3	~55
PTB7:PC70BM_thin_1:2	PTB7:PC70BM 10mg/ml (1:2)	3	~50

표 4.3. PTB7:PC₇₀BM 의 wt% 비율에 따른 공정조건 변화 (도너:억셉터)

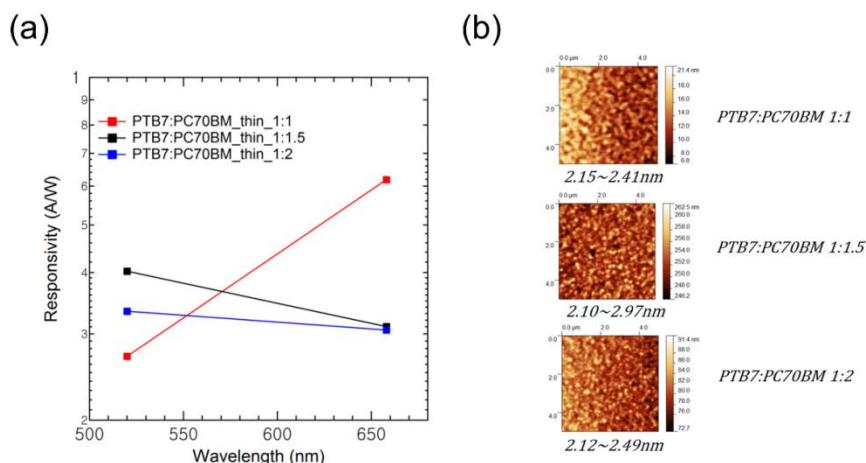


그림 4.11 PTB7:PC₇₀BM 파장에 따른 responsivity 특성. (520 nm, 658 nm)

(a) 도너와 엑셉터 비율에 따라 responsivity 변화 (b) AFM image와 RMS 값

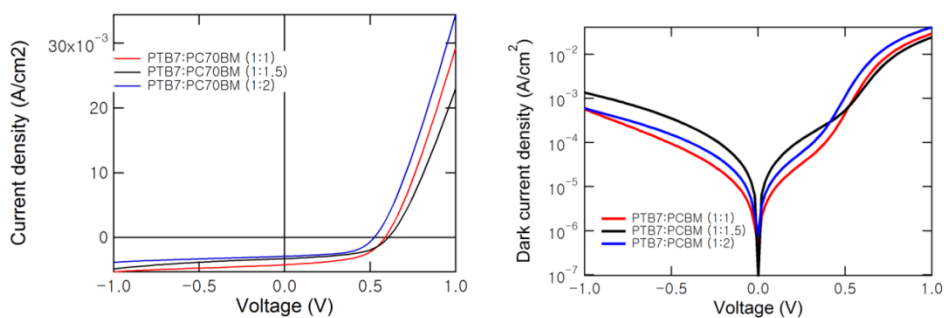


그림 4.12 PTB7:PC₇₀BM 의 도너와 엑셉터 비율에 따른 (a) JV 그래프 (b) Dark JV 그래프

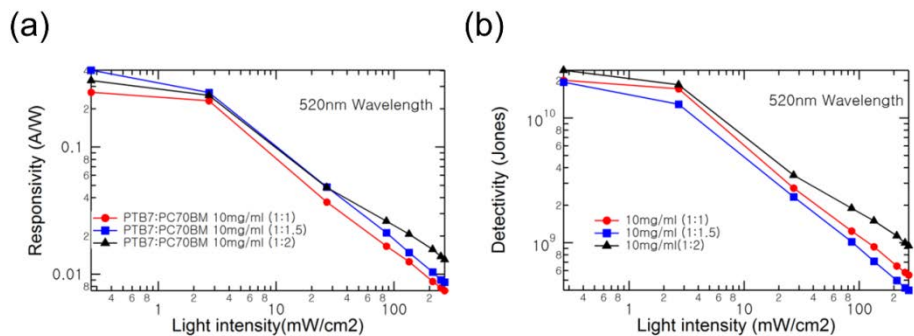


그림 4.13 파장 520 nm 에서 (a) responsivity 와 (b) detectivity

그림 4.13에서 파장 520 nm에서 PTB7:PC₇₀BM (1:1.5)에서 detectivity가

responsivity에서 보다 감소한 것으로 보아 dark current density가 증가한 것으로 관찰된다 (그림 4.12 (b)). 그림 4.14은 파장 658 nm에서 관찰된 responsivity와 detectivity이다. 또한 1:1.5 에서 detectivity가 감소한 것으로 보아 앞서 dark current density가 증가한 것이 영향을 준 것이다 (그림 4.12 (b)). 그리고 높은 light intensity 영역에서는 파장에 상관없이 PTB7:PC₇₀BM=1:2 일때, responsivity와 detectivity 가 높다. 이것 역시 Dark current가 높지 않기 때문이다. 658nm 파장에서 낮은 light intensity 인 10mW/cm² 이하에서 도너와 엑셉터 비율이 1:1 일때, 높은 responsivity와 detectivity 특성을 보인다.

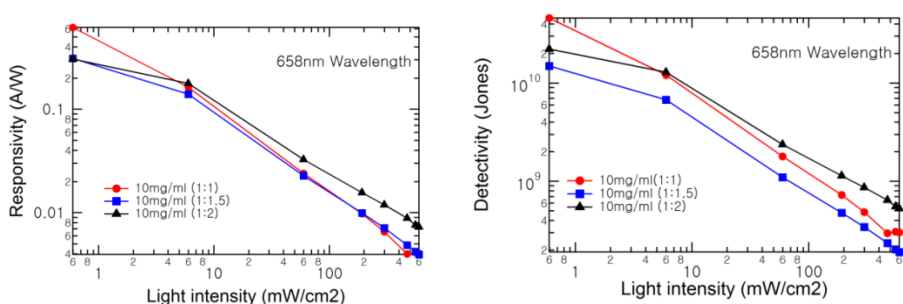


그림 4.14 파장 658 nm 에서 (a) responsivity 와 (b) detectivity

그림 4.15 에서 파장에 상관없이 PTB7:PC₇₀BM 1:2 에서는 광량이 클 수록 decay되는 속도가 빠르다는 것이 관찰 되었다. 이것은 bimolecular recombination 특성을 가지고 있다고 볼 수 있다. PTB7:PC₇₀BM 1:1 에서는 610nm 파장을 입사시켰을 때 광량이 클수록 decay 되는 속도가 빠른 것을 볼 수 있다. 이것은 610nm 파장에서는 bimolecular recombination 특성을 관찰할 수 있다는 것이다. 그리고 PTB7:PC₇₀BM 1:1 에서는 410nm

과장에서는 monomolecular recombination 특성을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

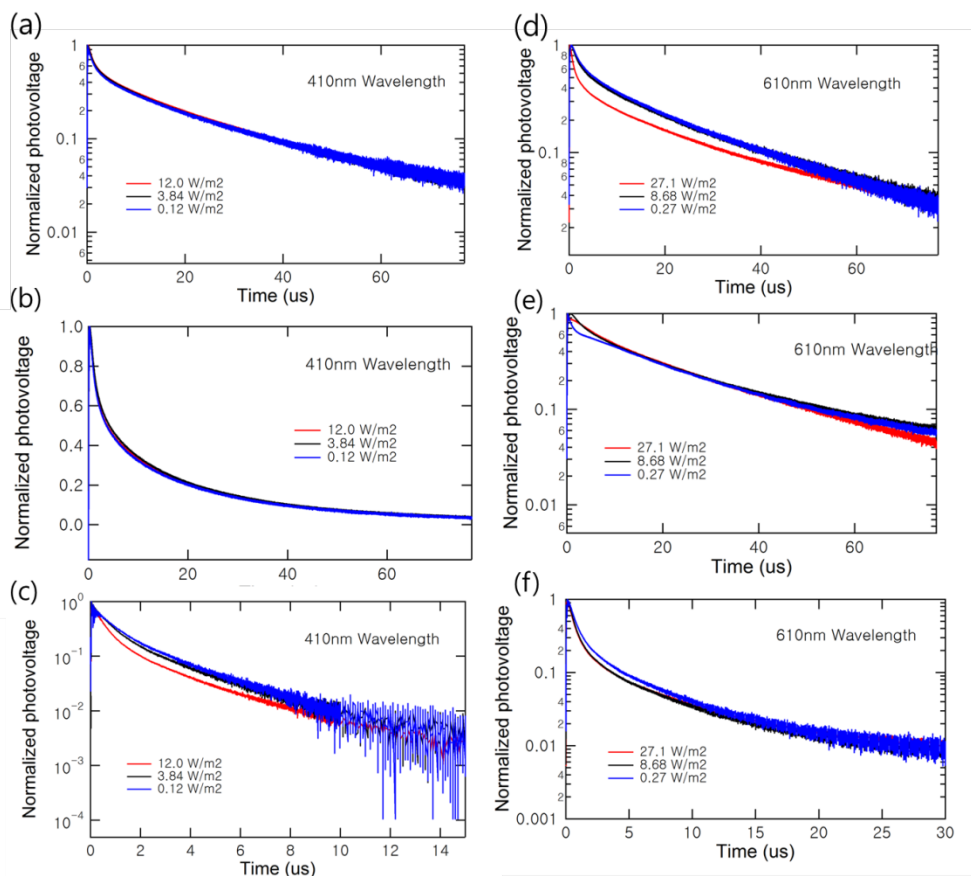


그림 4.15 Nd:YAG 레이저 광원으로 decay time 측정 410nm
 PTB7:PC₇₀BM (a) 1:1 (b) 1:1.5 (c) 1:2, 610nm PTB7:PC₇₀BM (a) 1:1 (b)
 1:1.5 (c) 1:2

4.3 다양한 additive solvent 변화에 따른 Nanomorphology 변화

4.3.1 PTB7:PC₆₀BM의 다양한 additive solvent로 인한 responsivity 변화

표 4.4 는 PCDTBT를 도너와 PC₆₀BM을 억셉터로 사용하고, additive solvent의 종류를 변화시키면서 responsivity 변화를 관찰하였다. 일반적으로 PCDTBT의 결정성이 발달한 박막을 형성하는 유기물이며, 밴드갭이 큰 PCDTBT 이므로 그림 4.16 (a)와 같이 520 nm의 responsivity가 658 nm 보다 크다. 아래와 같이 520 nm에서의 responsivity가 발달하였다 특히 DIO를 사용했을 때 520 nm파장에서의 responsivity가 가장 크게 발달하는 것을 관찰할 수 있었다. 1,8-diiodooctane (DIO) > 1,8-octanedithiol (OT) > DMSO(Dimethyl sulfoxide) 순서로 520 nm 파장의 responsivity가 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다. Additive solvent는 crystalline 구조에 영향을 미치는데 crystallinity, crystal size, and interlayer spacing 등과 관계가 있다. [33] 그림 4.16 (b)의 AFM image를 확인하였을 때, OT와 DIO에서 RMS의 값이 증가하는 것을 볼 수 있다. Responsivity가 증가할수록 RMS 값도 증가하는 경향은 있다.

		Thickness
PCDTBT:PC60BM_ref	PCDTBT:PC60BM 30mg/ml (1:2)	~200nm
PCDTBT:PC60BM_DMSO 10%	PCDTBT:PC60BM 30mg/ml (1:2) DMSO 10%	
PCDTBT:PC60BM_OT 3%	PCDTBT:PC60BM 30mg/ml (1:2) OT 3%	
PCDTBT:PC60BM_DIO 3%	PCDTBT:PC60BM 30mg/ml (1:2) DIO 3%	

표 4.4. PTB7:PC₆₀BM 의 wt% 비율에 따른 공정조건 변화 (도너:엑셉터)

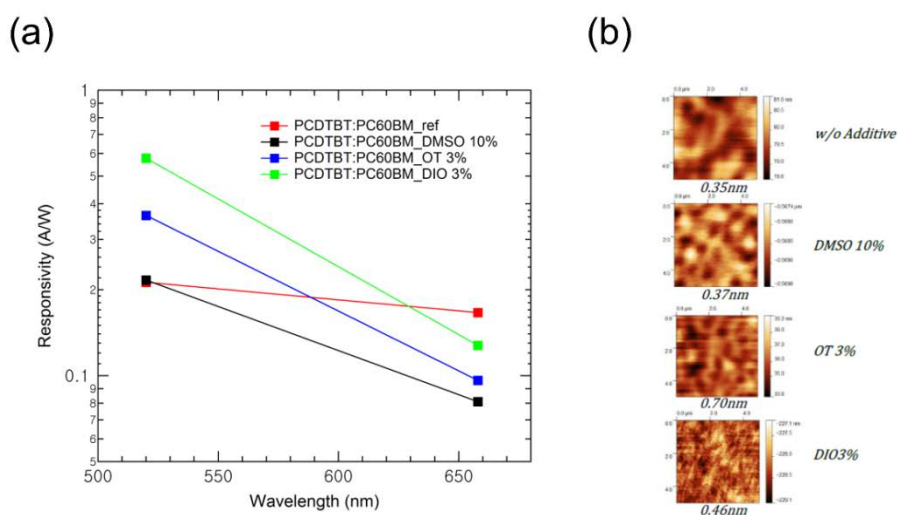


그림 4.16 PTB7:PC₆₀BM 의 Additive 종류에 따른 (a) Responsivity 변화 및 (b) AFM images

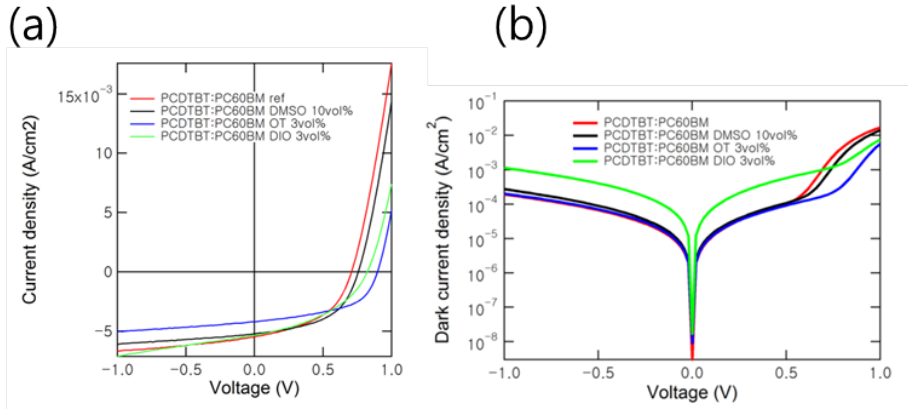


그림 4.17. PCDTBT:PC₆₀BM 에서 additive solvent 에 따른 (a) JV 그래프
(b) Dark JV 그래프

그림 4.18 (a)는 520nm 파장인 light intensity에 따른 responsivity의 변화를 측정하였다. 그림 4.19 (a)은 658nm 파장에서의 responsivity의 변화를 나타내었다. DIO를 additive solvent로 사용한 경우 responsivity가 크다는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 그림 4.17 (b)의 dark current가 DIO를 additive solvent로 사용했을 때 크기 때문에 detectivity가 감소하게 된다. 이것은 계산에 의해서 그림 4.18 (b) 와 그림 4.19 (b) 에서 확인할 수 있다. 그러므로 높은 detectivity를 얻기 위해서 DIO 대신 OT나 DMSO를 사용할 수도 있다.

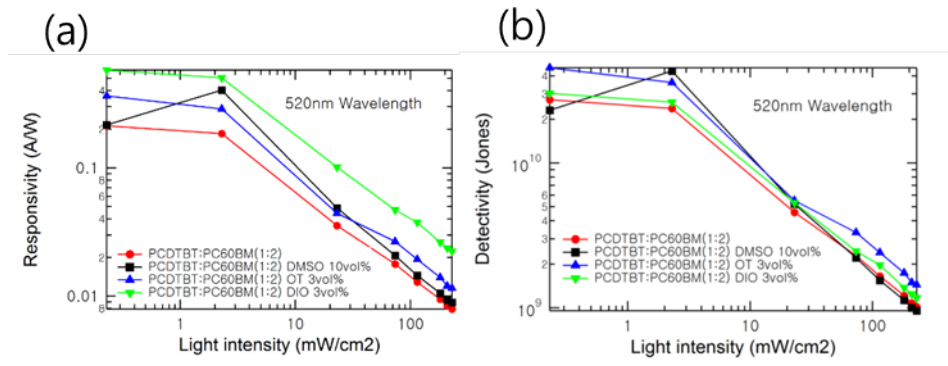


그림 4.18 파장 520 nm 에서 (a) responsivity 와 (b) detectivity

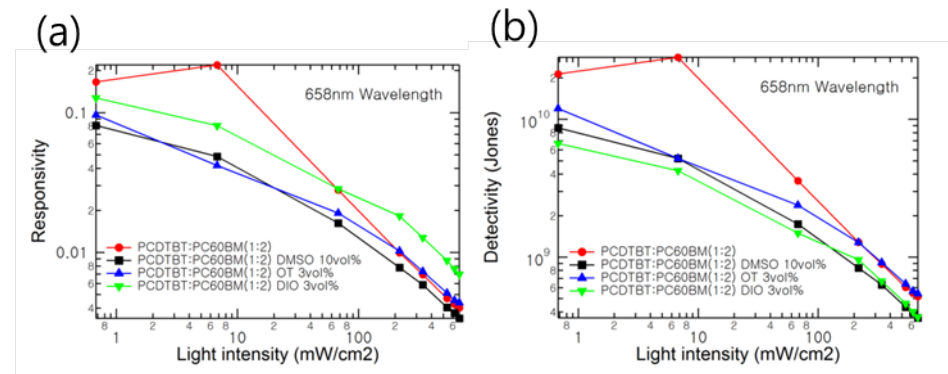


그림 4.19 파장 658 nm 에서 (a) responsivity 와 (b) detectivity

4.3.2 PCDTBT additive solvent로 인한 responsivity 변화

표 4.5 은 그림 4.20 그래프의 공정조건을 나타낸 표이다. PCDTBT:PC₇₀BM에서 CN (chloronaphthalene)을 사용한 그래프를 DIO를 사용한 PTB7:PC₇₀BM과 비교하였다. 도너 PCDTBT의 경우 PTB7 에 비해서 물질에 결정성이 높고 또는 실험에 따르면 aggregation이 높은 물질이기도 하다. PTB7이 좀더 amorphous한 특성을 나타내고 있다. 520 nm와 658 nm 광을 입사 시켰을 때, responsivity 결과가 그림 4.20과 같다. 전체적인 658nm의 responsivity는 PTB7이 높고 소자의 성능이 안정적으로 나타난다. PCDTBT:PC₇₀BM에서 CN이 additive solvent로 사용되었을 경우, 520 nm가 658 nm에 비해서 responsivity가 큰 것을 확인할 수 있었다. CN 3vol%에서의 responsivity가 가장 큰 것을 확인할 수 있었다. 그림 4.22 에서 흡수율 그래프를 확인해보면, CN을 additive solvent로 사용한 PCDTBT:PC₇₀BM 경우, CN 6 vol% 와 CN 10 vol%에서 흡수가 증가하는 것을 알 수 있다. 그러므로 PCDTBT:PC₇₀BM CN 3 vol%에서 responsivity 증가는 흡수율에 영향을 거의 받지 않음을 알 수 있다. 원인은 결정성 변화에 있을 수 있다. [33]

		Thickness
PCDTBT:PC70BM_Thick-1	PCDTBT:PC70BM 50mg/ml (1:2)	~130nm
PCDTBT:PC70BM_Thick-2	PCDTBT:PC70BM 50mg/ml (1:2) CN 3%	
PCDTBT:PC70BM_Thick-3	PCDTBT:PC70BM 50mg/ml (1:2) CN 6%	
PCDTBT:PC70BM_Thick-4	PCDTBT:PC70BM 50mg/ml (1:2) CN 10%	
PTB7:PC70BM_Thin-1	PTB7:PC70BM 10mg/ml (1:1) DIO3%	~70nm
PTB7:PC70BM_Thin-2	PTB7:PC70BM 10mg/ml (1:1.5) DIO3%	
PTB7:PC70BM_Thin-3	PTB7:PC70BM 10mg/ml (1:2) DIO3%	

표 4.5 PCDTBT:PC₇₀BM 과 PTB7:PC₇₀BM 의 공정 조건

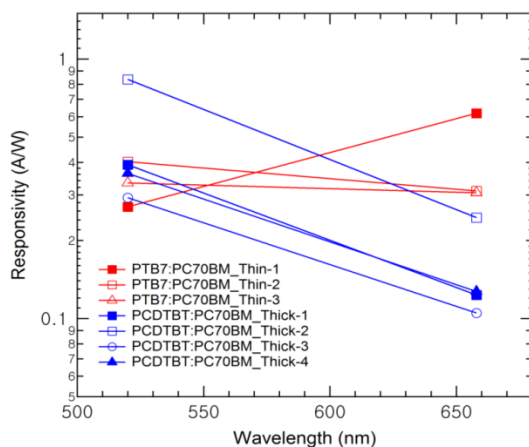


그림 4.20 PCDTBT:PC₇₀BM의 additive solvent 인 CN 을 사용했을 때 responsivity 변화와 PTB7:PC₇₀BM가 additive solvent인 DIO 사용과 비교

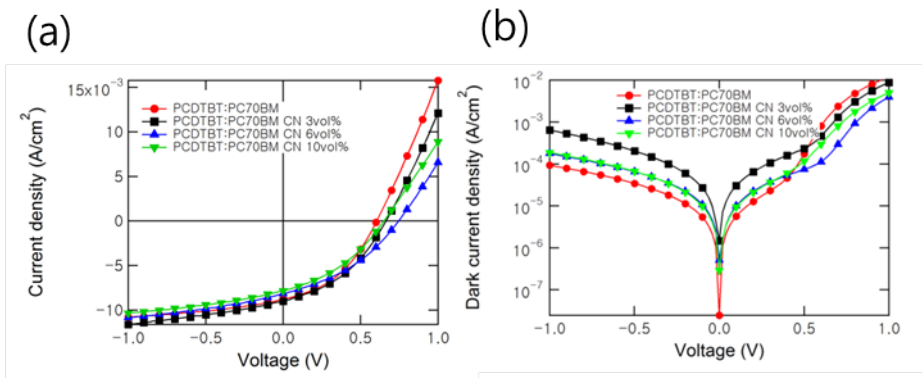


그림 4.21 PTB7:PC₆₀BM additive CN 비율 변화에 따른 (a) JV 및 (b) dark JV 그래프

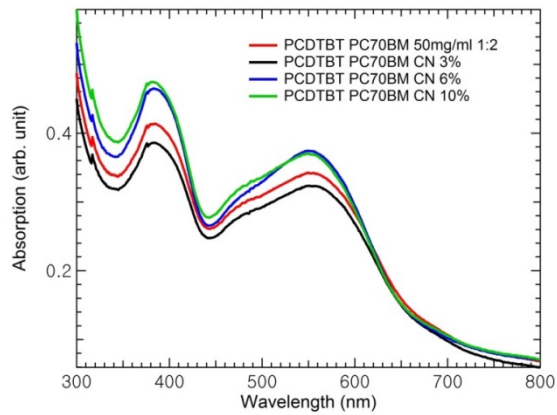


그림 4.22 PCDTBT:PC₇₀BM(CN)의 흡수율 그래프

그림 4.23 을 통해서 Nd:YAG 입사 pulse에 의해서 decay 되는 속도를 관찰하였다. 510nm와 610nm 두 가지 파장을 사용한 결과 광량이 클수록

decay 되는 속도가 느린 것을 공통적으로 관찰되었다. 결과적으로 CN additive solvent의 농도에 상관없이 monomolecular recombination 상태를 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

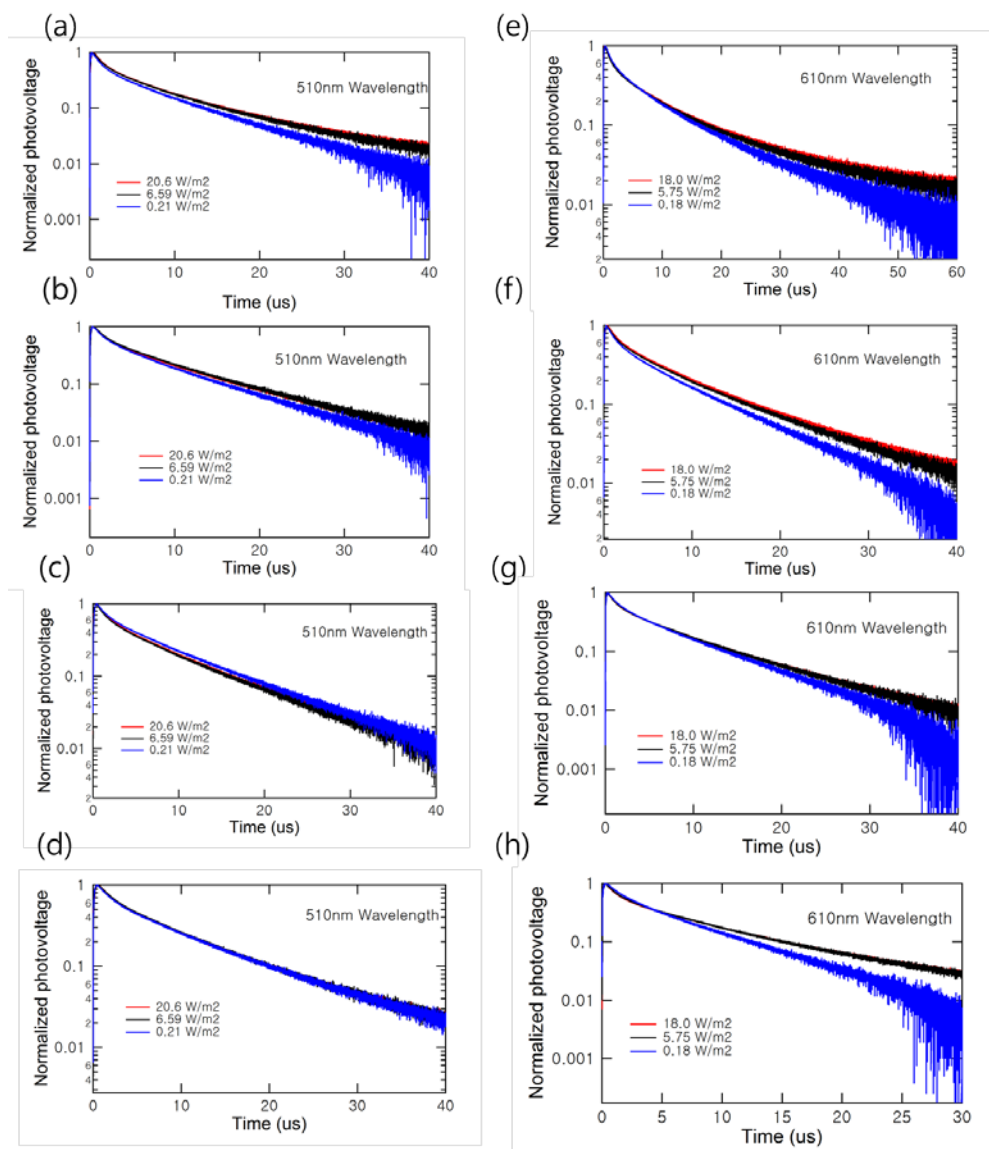


그림 4.23 Nd:YAG 광원 입사에 의한 서로 다른 광량에 따르는 decay 속도 관찰. 510nm 입사 파장 (a) w/o additive (b) CN 3 vol% (c) CN 6 vol% (d) CN 10 vol%, 610nm 입사 파장 (e) w/o additive (f) CN 3 vol% (g) CN 6 vol% (h) CN 10 vol%

5장. Ternary blend photodetector 분석

이 장에서는 흡수층에 세가지 물질을 사용해서 solution photodetector 소자를 만들고 비율을 바꿔서 성능에 대한 분석을 할 것이다. Ternary 구조는 태양전지와 photodetector 구조에서 많이 연구되었다. ITO/PEDOT:PSS/PFO-DBT:MEH-PPV:PC₇₁BM/LiF/Al 는 도너가 두 개인 ternary 구조이며 $I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$ 의 비율은 -3 V 에서 $\sim 3.5 \times 10^4$ 이며, 빠른 응답 속도와 recovery time 을 $<800\text{ ms}$ and 500 ms 가지고 있다. [34] Hybrid ternary photodetectors는 P3HT:CdSe:PC₇₁BM 블렌드된 흡수층으로 유기물과 양자점(QD)를 같이 사용한 경우, $350\sim 800\text{ nm}$ 의 흡수 파장을 가지고 있다. P3HT:PC₇₁BM, P3HT:CdSe, P3HT:CdSe:PC₇₁BM의 $I_{\text{light}}/I_{\text{dark}}$ 의 비율은 -0.5 V 에서 각각 1.1×10^2 , 1.9×10^2 , 1.8×10^3 이다. Detectivity (D^*)는 각각 1×10^{10} , 2×10^{10} and 7×10^{11} Jones 이다. 그러므로 양자점과 유기물로 Ternary로 제작한 경우 넓은 스펙트럼 범위에서 높은 detectivity를 갖는 것이 연구되었다. [35] 양자점과 polymer를 사용한 ternary 구조인 Si-PCPDTBT:PCBM:PbS QD 연구되었다. 다양한 크기의 QD PbS를 사용하여 visible과 IR 영역까지 소자가 동작하게 된다. 이때

fullerene 유도체는 electron-quenching sites 로써 훌륭하게 동작하여 Ternary polymer-fullerene-QD 블렌드의 접촉영역의 exciton dissociation이 잘 일어나도록 한다는 것을 확인하였다. [36] 태양전지 ternary heterostructure 구조에 small molecules 인 tris(8-hydroxyquinoline) gallium (Gaq3) or Alq3 전자 억셉터로 사용하고, 도너로 a,u-dihexyl-sexithiophene (DH6T), 또 다른 억셉터로 fullerene (PC₆₀BM)을 사용하였다. DH6T:Gaq3:PCBM 를 사용했을 때, DH6T:PCBM에 비해서 효율이 증가하고, DH6T:Mq3:PCBM 사용시 charge carriers transport 시 균형이 잡힌다. Gaq3를 같이 사용하면 Alq3를 사용한 것보다 exciton dissociation 와 낮은 trap densities를 갖게 된다. 이것은 흡수율이 증가하는 것과 photo-induced charge Transfer, crystallinity가 개선되는 것에서 기인한다. [37] 하나의 억셉터 PC₇₀BM과 두개의 도너, polymer (PTB7-Th) 와 small molecule (DR3TBDTT) 로 만든 소자이다. Ternary 소자의 효율은 binary 소자의 것보다 증가한다. 10% DR3TBDTT를 도핑했을 때, 가장 높은 성능을 보였는데, 7.53%에서 9.25%로 증가하였고, 이때 J_{SC}에서 18.33 mA/cm²를 나타낸다. DR3TBDTT와 PTB7-Th사이에 알맞은 $\pi-\pi$ stacking 거리를 확보하고, 또한 ordered nano morphology가 형성되면서 hole mobility를 증가시켰기 때문이다. 게다가 도너와 억셉터 사이에 network cross track이 형성 되며, exciton 자유롭게 움직이도록 하며 charge를 줄인다. 도핑된 DR3TBDTT는 morphology와 성능 향상에 기여한다. [38] PTB7-Th:PF12TBT:PC₇₁BM ternary 는 흡수를 보완하고 PF12TBT에서 PTB7-Th로 효과적인 energy transfer 특성을 갖는다. chlorobenzene (CB)/para-xylene (PX)/1, 8-diiodooctane (DIO) 는 CB/DIO 보다 PTB7-Th solution-phase

aggregation을 일으켜서 PTB7-Th의 network를 향상시킨다. 향상된 polymer network 는 PTB7-Th 결정성을 증가시킨다. 이렇게 morphology 최적화시켜 PCE를 9.28%로 증가시켰다. [39] Ternary 의 유기태양전지로 두 개의 도너를 사용했다. 한가지는, 넓은 밴드갭을 가진 polymer (PCDTBT), 작은 밴드갭을 가진 polymer (PTB7-Th), 그리고 하나의 엑셉터인 PC₇₀BM를 사용하였다. 20%의 PCDTBT를 사용했을 때, 최적화된 PCE 7.86%이 형성되었다. ternary blend 태양전지의 V_{oc}는 PCDTBT content가 증가할수록 증가하게 되는데 이것은 PCDTBT가 PTB7-Th보다 deeper energy levels 을 가지고 있기 때문이다. 이런 Ternary 소자와 본 실험과의 차별화된 점은 inverted structure를 사용하고 있다는 것이다. 본 실험 구조는 chemical oxidation으로 인한 degradation을 막을 수 있다.

5.1 다양한 비율 변화에 따른 Responsivity와 Nanomorphology 변화

아래 표 5.1은 PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM 에서의 공정 조건을 나타내었다. 일단 도너와 엑셉터 비율을 1:1.5로 고정 해놓고, PTB7과 PCDTBT의 비율을 변화시키면서 실험을 수행하였다. PTB7:PCDTBT의 비율을 1:1, 1.5:1, 2.3:1, 2.6:1, 4:1로 변화시키면서 PTB7의 비율을 증가시켜 보았다. 그 PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM의 조건의 비율 변화는 아래와 같다.

	PTB7:PCDTBT	PC70BM	PTB7:PCDTBT:PC70BM (wt)	PTB7/PCDTBT
TB-1	1	1.5	0.5: 0.5: 1.5	~1
TB-2			0.6: 0.4: 1.5	~1.5
TB-3			0.7: 0.3: 1.5	~2
TB-4			0.8: 0.3: 1.5	~3
TB-5			0.8: 0.2: 1.5	~4

표 5.1 도너와 엑셉터 비율이 1:1.5일 때, 다양한 비율 변화

그림 5.1 은 도너와 엑셉터 비율을 1:1.5로 고정하고 도너 PTB7:PCDTBT의 비율을 변화시킨 실험의 표면 AFM을 측정한 그림이다. Spin coating 속도는 2000 rpm으로 고정하였다. TB-1, TB-2는 비교적 밴드갭이 큰 PCDTBT의 비율이 높은 조건이었었고, AFM으로 roughness를 측정해 보았을 때, 6 ~ 12 nm으로 rms가 상당히 높다. 이것은 표면에 aggregation이 관찰되는 것으로 보인다. 그리고 TB-3에서 TB-5로 변하면서, 결정성이 있는 amorphous 상태가 되는 것으로 간주된다. TB-5 도 약 2 nm 정도의 RMS 값을 갖고 있다.

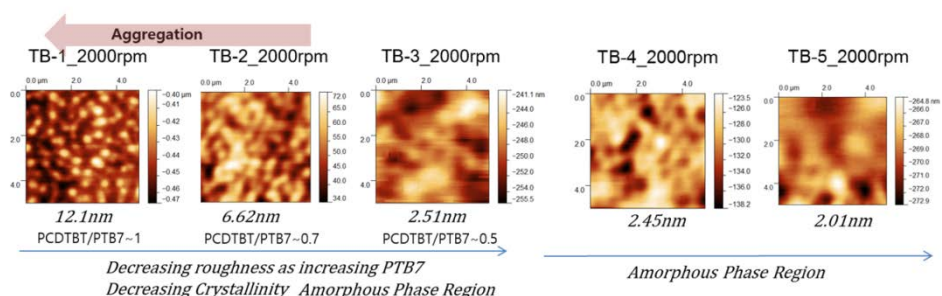


그림 5.1 AFM image와 roughness. PCDTBT와 PTB7 비율에 따른

Nanomorphology의 변화

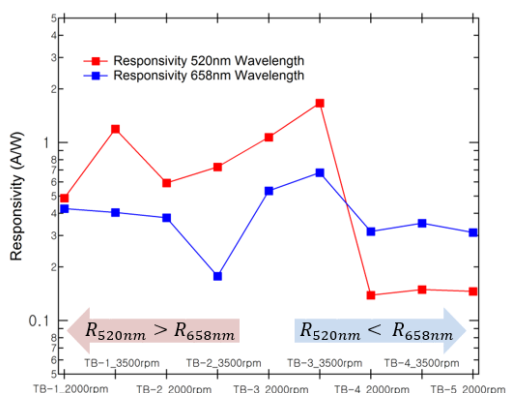


그림 5.2 PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM의 공정조건과 Responsivity 상관관계 (TB-1, TB-2, TB-3, TB-4, TB-5)

그림 5.2는 그림 5.1의 조건에서 responsivity와의 상관관계를 나타냈다. 앞서 그림 5.1에서 TB-1과 TB-2는 aggregation이 강한 것을 확인하였고, 이것은 상대적으로 PCDTBT의 비율이 높다. 그리고 그림 5.2에서는 spin coating 속도를 2000 rpm, 3500 rpm, 두 조건에서 수행하여 responsivity를 측정하였다. Responsivity는 TB-3까지는 520 nm 파장이 658 nm보다 큰 것을 확인할 수 있었고, 이 조건은 결정성이 높은 PCDTBT 영향으로 aggregation이 높다. 그리고 TB-4, TB-5 경우에는 PTB7의 비율이 높아짐으로 인해서 658 nm 파장에서의 responsivity가 520 nm보다 커지게 되었다. 그래서 비율이 변화함에 따라서 520 nm, 658 nm 파장에 따른 responsivity가 차이가 나는 것이다. 표 5.2에서는 PTB7:PC₇₀BM와

PCDTBT:PC₇₀BM 비율이 계산되었다. TB-5 은 PTB7:PC₇₀BM의 비율이 1:1.9 로 amorphous 조건에서 바람직한 도너, 억셉터 비율을 이루고 있다. 그래서 PTB7:PC₇₀BM이 결정성이 높은 막이 형성될 가능성이 높고, 658 nm 파장에서의 responsivity가 크게 측정된다. TB-1의 경우 PCDTBT:PC₇₀BM 비율이 1:3으로 가장 1:2에 가까운 조건이기 때문에 PCDTBT:PC₇₀BM 이 비교적 도너의 비율이나 결정성이 높은 막이 형성되어 있을 것이다. 그러므로 520 nm 파장에서의 responsivity가 높은 효과를 얻고 있다.

PTB7:PCDTBT	PC70BM	PTB7:PCDTBT:PC70BM	PTB7:PC70BM	PCDTBT:PC70BM	
1	1	0.5: 0.5: 1	1: 2.0	1: 2.0	TA-1
		0.6: 0.4: 1	1: 1.7	1: 2.5	TA-2
		0.7: 0.3: 1	1: 1.4	1: 3.3	TA-3
1	1.5	0.5: 0.5: 1.5	1: 3.0	1: 3.0	TB-1
		0.6: 0.4: 1.5	1: 2.5	1: 3.8	TB-2
		0.7: 0.3: 1.5	1: 2.3	1: 4.5	TB-3
		0.8: 0.3: 1.5	1: 2.0	1: 6.0	TB-4
		0.8: 0.2: 1.5	1: 1.9	1: 7.5	TB-5

표 5.2 PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM의 실험 공정 조건

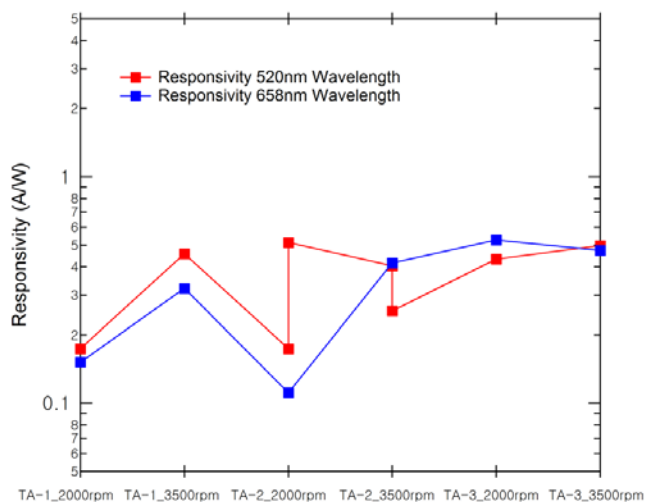


그림 5.3 PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM의 공정조건과 Responsivity 상관관계 (TA-1, TA-2, TA-3)

앞서 실험을 바탕으로 표 5.2에서 도너와 억셉터 비율을 1:1로 바꿔서, PTB7:PC₇₀BM 과 PCDTBT:PC₇₀BM 비율을 각각 1:2에 가깝게 맞춰주면 그림 5.3에서 520 nm와 658 nm의 responsivity가 각각 비슷해 지는 것이 관찰되었다.

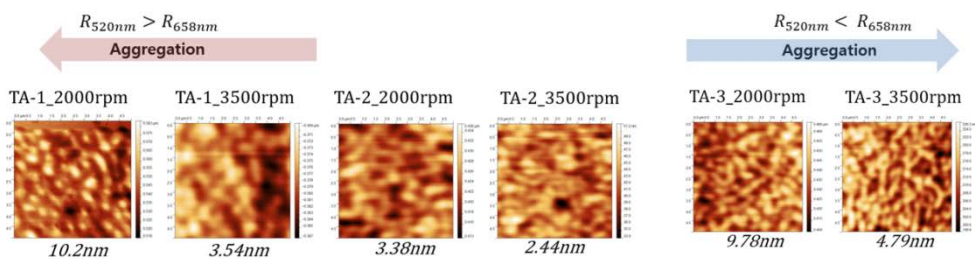


그림 5.4 AFM image와 roughness. PCDTBT와 PTB7 비율에 따른 Nanomorphology의 변화

그림 5.4는 그림 5.3 responsivity의 AFM image이다. TA-1은 결정성 높은 PCDTBT의 비율이 높아지면서 aggregation이 증가한 것이다. 도너 엑셉터 비율이 1:1.5에 비해서 responsivity는 감소하였지만, 520 nm와 658 nm의 responsivity가 비슷해지는 경향을 보이게 된다.

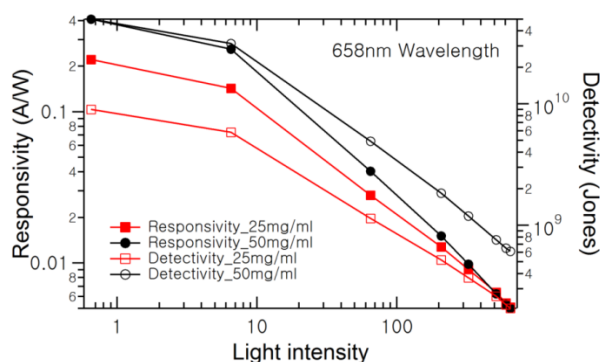


그림 5.5 PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM의 농도에 따른 Responsivity와 Detectivity

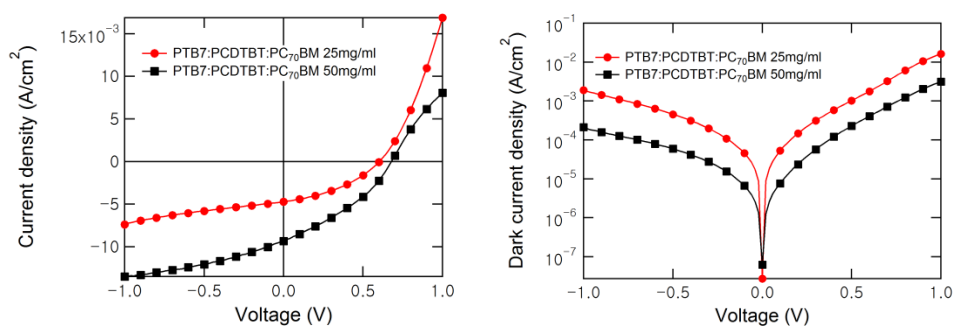


그림 5.6 PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM 에서 두께에 따른 (a) JV 그래프 (b) Dark JV 그래프

그림 5.5는 PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM 의 responsivity와 detectivity를 나타내었다. 농도가 높을수록 dark current가 감소하기 때문에 높은 농도 50 mg/ml에서 detectivity가 더 크게 관찰되는 것을 확인하였다. 그림 5.6 은 두꺼울 경우에 (a) photocurrent가 증가하는 것과 (b) dark current가 감소하는 것을 관찰하였다.

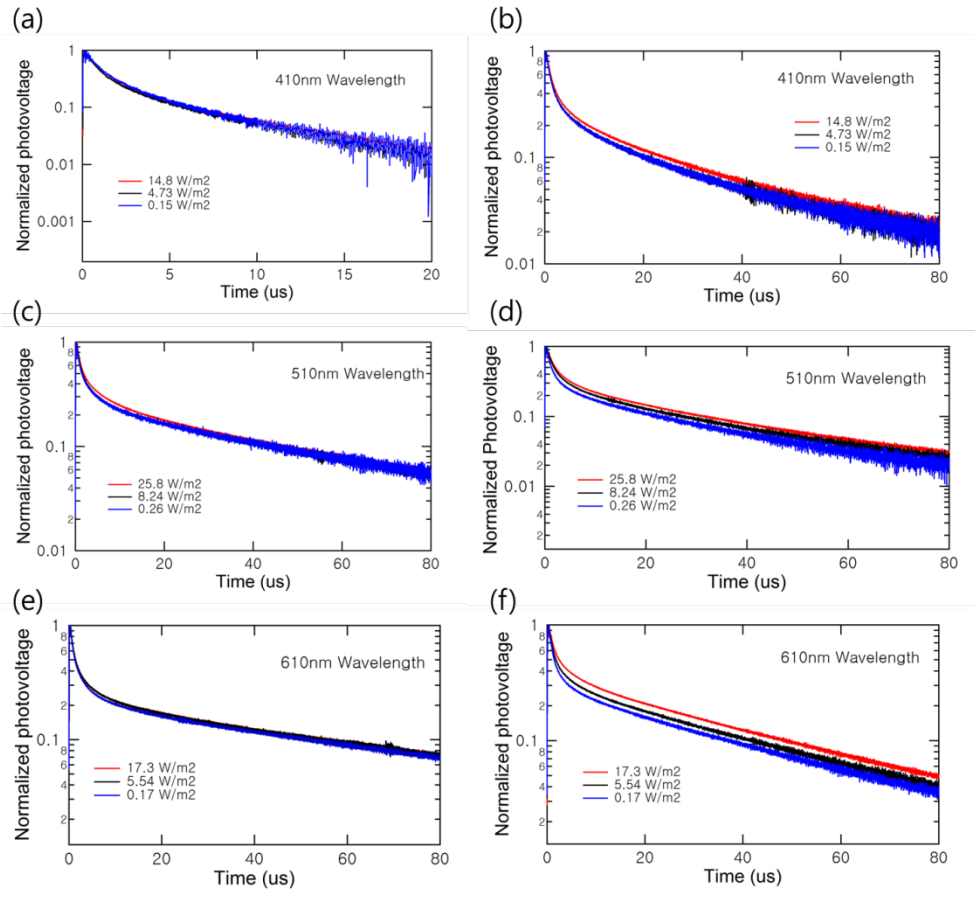


그림 5.7. Nd:YAG pulse 후 Decay 되는 속도를 계산하였다. (a) 25 mg/ml (b) 50 mg/ml 는 410nm 파장의 광원. (c) 25 mg/ml (d) 50 mg/ml 는 510nm 파장의 광원. (e) 25 mg/ml (f) 50 mg/ml 는 610nm 파장의 광원.

그림 5.7은 두께에 따라 달라지는 서로 다른 광원 세기와 파장에서의, decay 시간을 측정해 보았다. 적은 농도의 얇은 두께의 경우, 광원의 세기에 대한 변화는 없는 것으로 관찰된다. 두꺼운 두께의 경우 광원이 클

수록 decay 되는 시간이 느려지는 것을 작은 차이지만 알 수 있다. 두 두께의 경우 모두 monomolecular recombination에 영향을 받는 것으로 확인할 수 있다.

5.2 additive solvent 증가에 따른 Responsivity와 Nanomorphology 변화

표 5.2에서 PTB7의 비율이 상대적으로 높은 TB-3, TB-4, TB-5에서 DIO 비율을 6 vol%에서 10 vol%로 증가시키는 실험을 하였다. DIO의 비율을 높인 것이 소자의 responsivity를 증가시키는데 많은 영향을 주는지 확인해 보기 위해서 이다. 결과는 그림 5.8의 responsivity와 같다. 520 nm와 658 nm 파장에서의 responsivity가 동시에 증가하는 것을 알 수 있다. DIO를 10 vol% 증가시킨 것이 소자의 성능을 증가시켰고, 이때 520 nm의 파장의 responsivity 증가율이 658 nm 파장보다 크다는 것을 알 수 있다. 이것은 PCDTBT:PC70BM의 aggregation 정도를 줄여주는 효과가 있는 것으로 사료된다. 그림 5.9를 그림 5.1과 비교해 보면 DIO 10vol%로 증가할 경우 aggregation이 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 그러므로 aggregation이 감소하면 responsivity이 증가할 수도 있다.

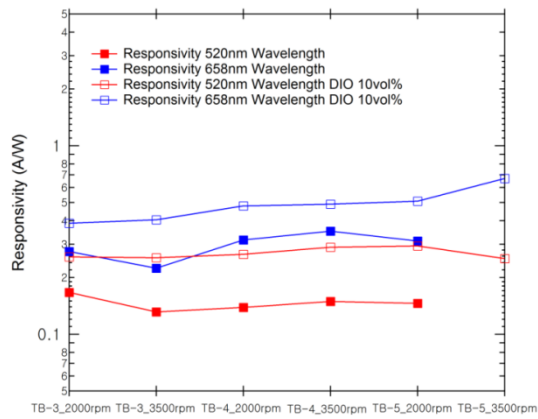


그림 5.8 PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM의 공정조건과 Responsivity 상관관계 (TB-3, TB-4, TA-5)

WITH DIO 10vol%

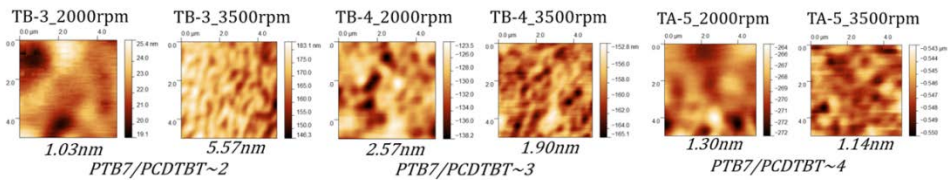


그림 5.9 AFM image와 roughness. PCDTBT와 PTB7 비율에 따른 Nanomorphology의 변화

5.3 태양전지 실험을 통한 recombination 분석 (1-sun)

표 5.3은 앞선 실험을 분석하기 위해서 PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM 태양전지 실험을 수행하였다.

	1	2	3	4	5	6
Donor:PC70BM (wt%)	1 : 1.5					
PTB7:PCDTBT (wt%)	1 : 1		1.5 : 1		2 : 1	
Total concentration	50mg/ml DIO6%					
Coating speed (rpm)	2000	3500	2000	3500	2000	3500

표 5.3 PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM의 실험 공정 조건

도너와 엑셉터 비율을 1:1.5로 고정하고, 도너 PTB7:PCDTBT 의 비율을 1:1, 1.5:1, 2:1로 바꿨다. 스핀코팅 속도는 2000 rpm과 3500 rpm 두 가지를 수행하였다. 태양전지 성능 평가는 표 5.4에 나타나 있다. 태양전지로써 PTB7:PCDTBT 1.5:1 비율 이 가장 높은 효율을 보였고, PTB7의 비율 이 높아질수록 효율을 높아지는 경향성을 보인다. 이것은 그림 5.10 흡수율을 확인해보았을 때, 흡수율의 원인은 아닌 것으로 보인다.

	A-1	A-2	B-1	B-2	C-1	C-2
	1	2	3	4	5	6
Jsc(mA/cm ²)	8.17	7.00	10.0	10.1	10.2	9.12
Voc(V)	0.70	0.62	0.66	0.62	0.59	0.55
FF	0.36	0.35	0.37	0.41	0.39	0.39
Efficiency(%)	2.05	1.54	2.46	2.53	2.34	1.95

표 5.4 PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM의 태양전지성능 인자

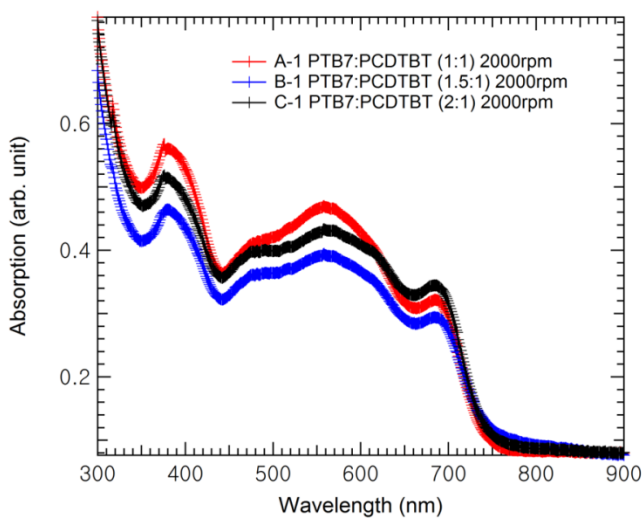
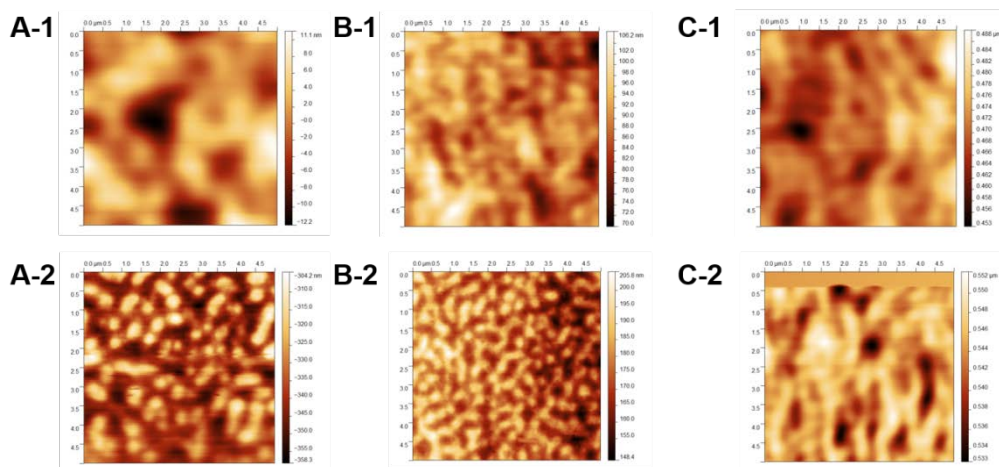


그림 5.10 PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM의 도너 엑셉터 비율에 따른 흡수

성능 평가를 위해서 그림 5.11 표면 AFM을 확인해 보았다. 성능이 가장 낮은 A-2는 aggregation이 강한 특성을 나타냈고, 효율이 높은 B-1, B-2는 약한 aggregation이 관찰된다. 그리고 PTB7의 비율이 C-1, C-2 쪽으로

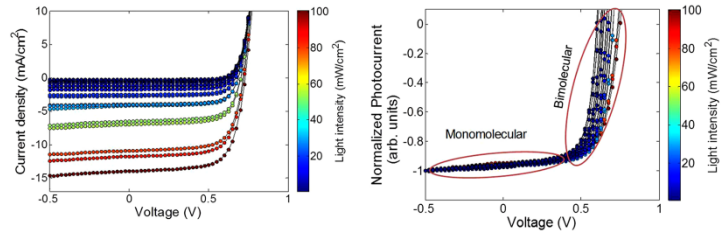
높아지면서 aggregation이 약해지는 경향을 보이고 있다. 앞서 확인했듯이 aggregation은 520nm의 responsivity를 증가시킬 수는 있겠지만, 태양 전지 성능은 떨어지게 하는 특성이 있는 것을 확인하였다.



PTB7 PCDTBT:PC ₇₀ BM 50mg/ml (1:1.5)	RMS (nm)
(A-1) PTB7:PCDTBT (1:1) 2000rpm	4.4
(A-2) PTB7:PCDTBT (1:1) 3500rpm	9.62
(B-1) PTB7:PCDTBT (1.5:1) 2000rpm	5.36
(B-2) PTB7:PCDTBT (1.5:1) 3500rpm	10.5
(C-1) PTB7:PCDTBT (2:1) 2000rpm	5.17
(C-2) PTB7:PCDTBT (2:1) 3500rpm	3.04

그림 5.11 AFM image와 roughness. PCDTBT와 PTB7 비율에 따른 Nanomorphology의 변화

(a)



Dominate
Monomolecular Recombination

(b)

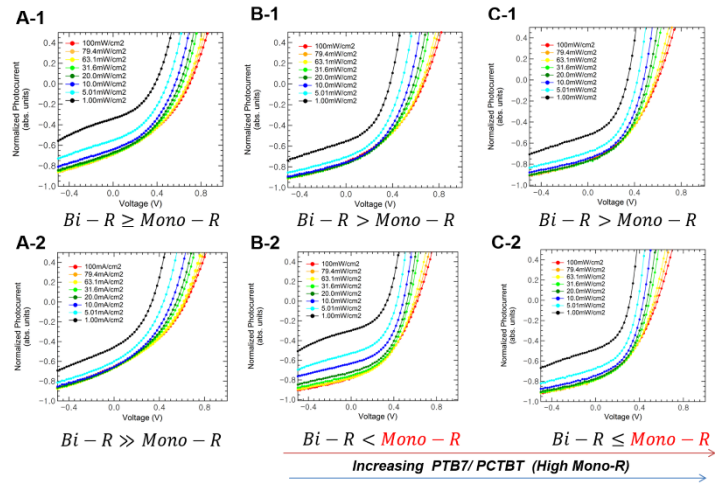


그림 5.12 Monomolecular recombination과 bimolecular recombination [40]
과 Normalized photocurrent

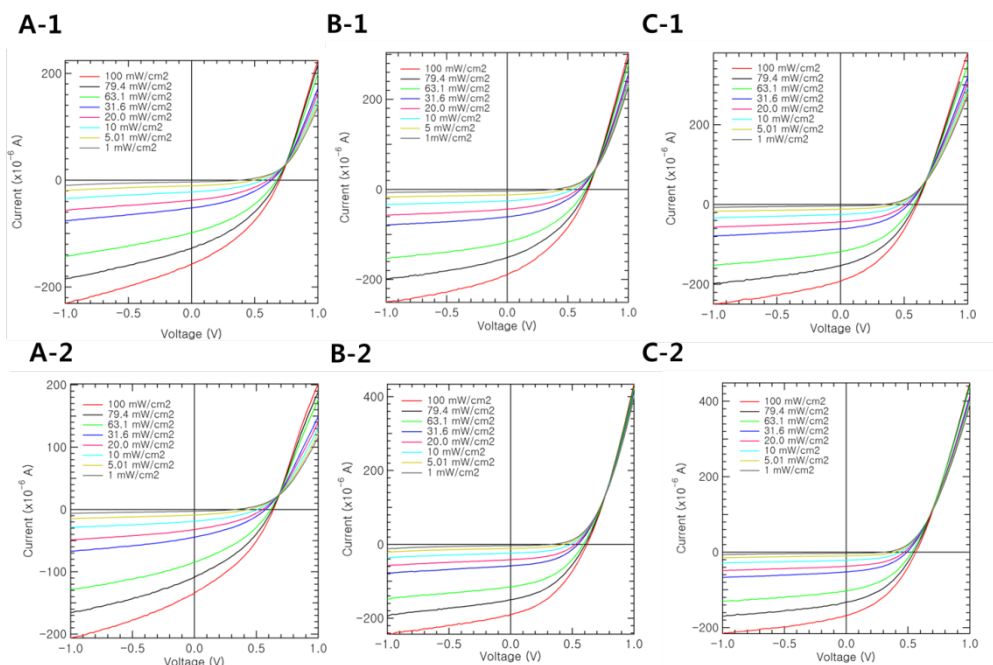


그림 5.13 서로 다른 광량에 따른 JV 변화. (a) A-1 (b) A-2 (c) B-1 (d) B-2 (e) C-1 (f) C-2

그림 5.13은 recombination 상수를 계산하기 위해서 광량을 변화시키면서 전압 전류의 변화를 측정하였다. 그리고 그림 5.14에서 recombination 상수를 계산해 보았다. 대부분 조건에서 monomolecular recombination 영역에 존재한다. 그리고 -1V 에서 계산한 것도 비슷하게 monomolecular recombination 특성이 나타나는 것을 알 수 있다. PTB7:PCDTBT 1.5:1과 2:1의 recombination 상수가 1:1에서 보다 큰 것을 확인할 수 있다. 그러므로 Monomolecular recombination에 가까울수록 태양전지 성능도 좋다는 것을 확인하였다. A-1, A-2 는 그림 5.11에서 aggregation이 특성이 강

할수록 bimolecular recombination에 가까운 것으로 보인다.

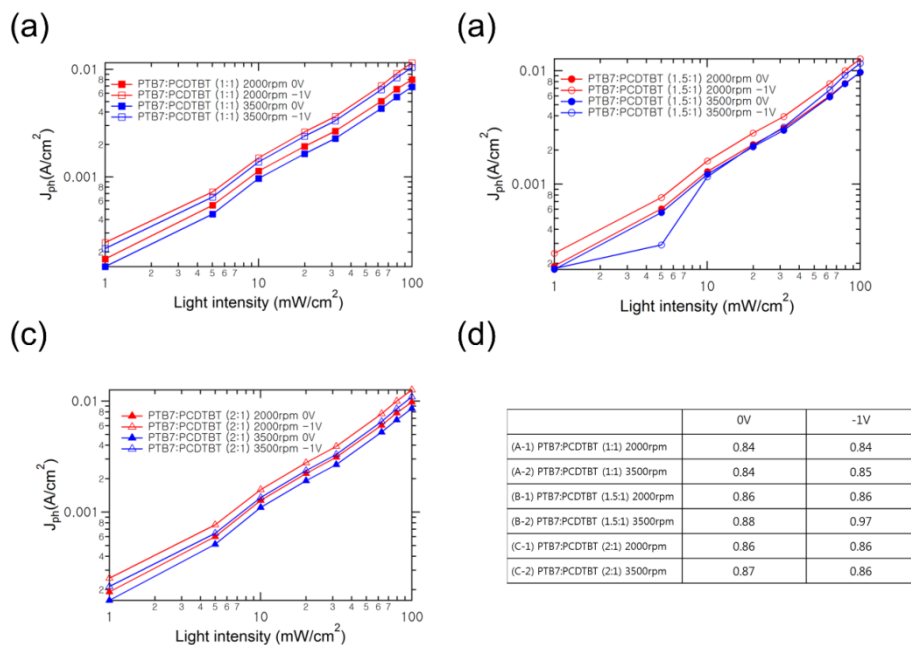


그림 5.14 recombination 상수 계산

5.4 bias 실험을 통한 trap 영향 확인

본 실험에서는 두개의 도너 및 한 개의 억셉터를 갖는 ternary 소자와 각각 한 개씩 갖는 binary 소자에 대한 심층적인 비교•분석을 진행한다. 표 5.5와 같이 도너 물질인 PCDTBT, PTB7과 억셉터 물질인 PC₇₀BM을 이용하여 네 개의 비율에 대하여 소자를 제작하였다. Binary 소자로 PCDTBT:PC₇₀BM, PTB7:PC₇₀BM 소자를 제작하였으며, ternary 소자로 PTB7:PCDTBT(1:1 wt%):PC₇₀BM, PTB7:PCDTBT(2:1 wt%):PC₇₀BM 소자를 제작하였다.

	PCDTBT: PC ₇₀ BM	PTB7: PC ₇₀ BM	PTB7: PCDTBT: PC ₇₀ BM	PTB7: PCDTBT: PC ₇₀ BM
Ratio (wt%)	1:2	1:1.5	1:1:3	2:1:4.5
Coating (rpm)	2500	2500	3000	3000
Thickness (nm)	50	50	75	80

표 5.5 Binary 및 ternary 소자의 물질 질량비, 적층 공정조건 및 박막 두께

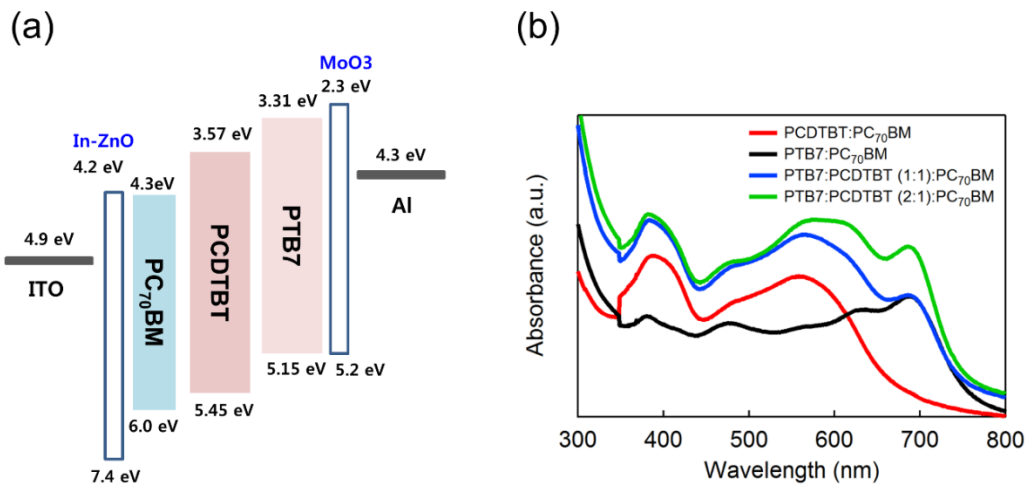


그림 5.15 PCDTBT, PTB7, PC₇₀BM의 (a) 에너지 레벨 다이어그램 및 (b) 흡수 스펙트럼.

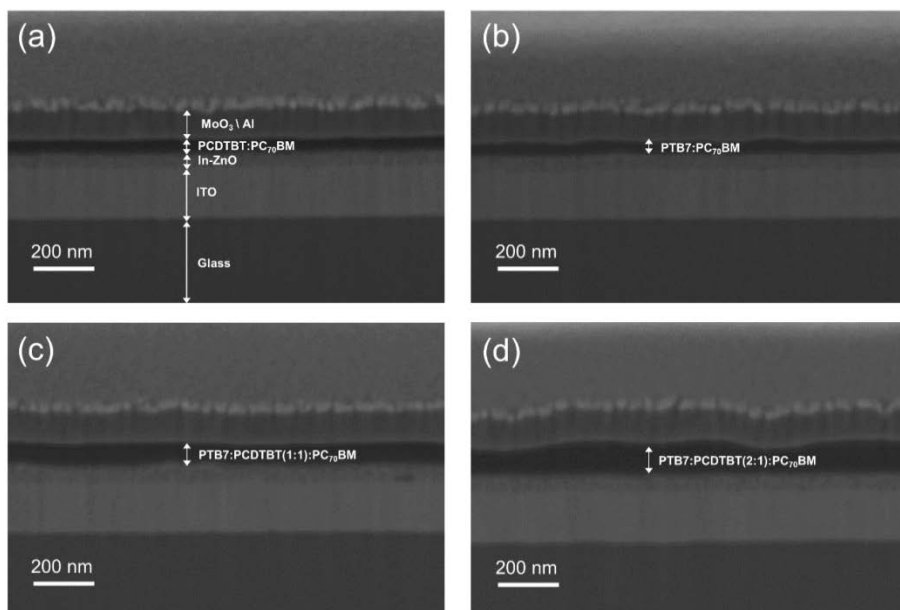


그림 5.16 포토디텍터의 (a) PCDTBT:PC₇₀BM, (b) PTB7:PC₇₀BM, (c) PTB7:PCDTBT(1:1 wt%):PC₇₀BM, (d) PTB7:PCDTBT(2:1 wt%):PC₇₀BM 박막에 따른 측면 SEM 이미지.

포토디텍터의 구조는 그림 5.15 (a) 와 같다. In-ZnO를 전자전달층으로 사용하였고 MoO₃를 정공 추출층으로 사용하였다. 그림 5.15 (b)에서와 같이 PCDTBT:PC₇₀BM, PTB7:PC₇₀BM, PTB7:PCDTBT(1:1 wt%):PC₇₀BM, PTB7:PCDTBT(2:1 wt%):PC₇₀BM 박막을 유리기판 위에 적층하여의 흡수 스펙트럼을 측정하였다. 각 박막은 같은 농도의 용액을 코팅하여 각각 50 nm, 50 nm, 75 nm, 80 nm의 두께를 나타내고 있다. PCDTBT:PC₇₀BM 박막의 경우 387 nm와 558 nm에서 흡수 피크를 나타내고 있다. PTB7:PC₇₀BM 박막의 경우 686 nm에서 흡수 피크를 나타내고 있다. 이는 PTB7 폴리머가 PCDTBT에 비하여 상대적으로 low-band gap 폴리머에 속하기 때문이다. PCDTBT와 PTB7이 모두 섞여있는 Ternary 박막의 경우 각각 폴리머가 갖고 있는 흡수 피크 387 nm, 558 nm, 686 nm에서 모두 나타나는 것을 확인할 수 있으며 PTB7:PCDTBT (1:1)에 비하여 PTB7:PCDTBT (2:1)이 686 nm에서 더 큰 흡수 피크를 갖는 것을 확인할 수 있다.

포토디텍터의 구조를 더 자세히 들여다보기 위하여, 그림 5.16와 같이 Focused Ion Beam (FIB)을 이용하여 소자의 측면에 대한 측면 SEM 이미지를 분석하였다. Binary 혹은 ternary 광흡수층을 제외한 ITO, In-ZnO, MoO₃, Al 층은 모두 일정한 두께를 보인 반면 binary 혹은 ternary 광흡수층은 같은 용액 농도를 사용했음에도 불구하고 폴리머 종류 및 합성

비율에 따라 다른 두께 및 균일도를 나타냈다.

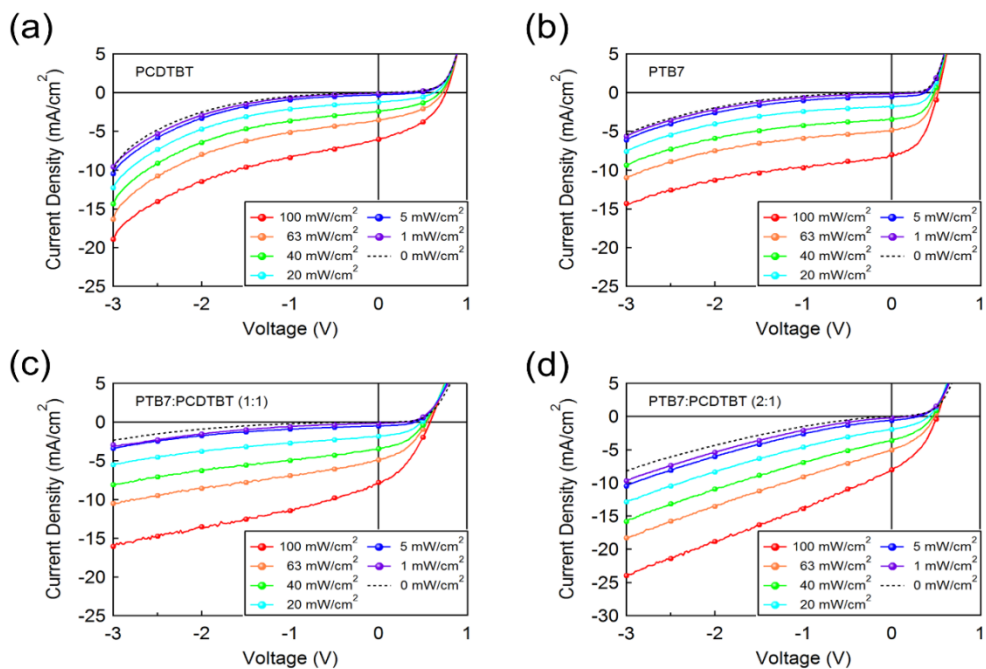


그림 5.17 광량에 따른 유기태양전지의 전류-전압 특성 곡선: (a) PCDTBT:PC₇₀BM (b) PTB7:PC₇₀BM (c) PTB7:PCDTBT(1:1):PC₇₀BM (d) PTB7:PCDTBT(2:1):PC₇₀BM

Donor	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	PCE (%)
PCDTBT	5.989	0.759	0.415	1.885
PTB7	7.978	0.520	0.474	1.965
PTB7:PCDTBT(1:1 wt%)	7.784	0.580	0.375	1.692
PTB7:PCDTBT(2:1 wt%)	8.006	0.509	0.377	1.536

표 5.6. 광흡수층 PCDTBT:PC₇₀BM, PTB7:PC₇₀BM, PTB7:PCDTBT(1:1 wt%):PC₇₀BM, PTB7:PCDTBT(2:1 wt%):PC₇₀BM에 따른 유기태양전지의 전류-전압 특성

포토디텍터의 성능을 알아보기에 앞서 각 박막을 광흡수층으로 갖는 유기태양전지를 제작하여 100 mW/cm² 아래에서의 전류-전압 특성을 측정하였다 (표 5.6). PCDTBT 기반 유기태양전지의 경우 J_{sc} = 5.989 mA/cm², V_{oc} = 0.759 V, FF = 0.415, PCE = 1.885%의 성능을 나타내었다. PTB7 기반 유기태양전지의 경우에는 J_{sc} = 7.978 mA/cm², V_{oc} = 0.520 V, FF = 0.474, PCE = 1.965%의 성능을 나타내었다. Ternary 광흡수층을 갖는 소자의 경우, PTB7:PCDTBT (1:1) 기반 소자는 J_{sc} = 7.784 mA/cm², V_{oc} = 0.580 V, FF = 0.375, PCE = 1.692%, PTB7:PCDTBT (2:1) 기반 소자는 J_{sc} = 8.006 mA/cm², V_{oc} = 0.509 V, FF = 0.377, PCE = 1.536%의 전류-전압 특성을 나타내었다.

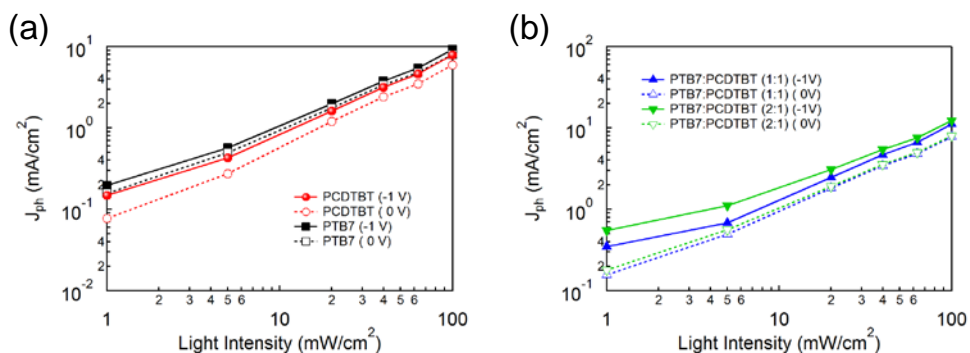


그림 5.18 (a) PCDTBT:PC₇₀BM, PTB7:PC₇₀BM (-1V, 0V) (b) PTB7:PCDTBT(1:1):PC₇₀BM 및 PTB7:PCDTBT(2:1):PC₇₀BM(-1V, 0V) 기반 유기태양전지의 빛의 세기에 따른 photocurrent (J_{ph}).

Bias voltage (V) Donor material				
	0	-1	-2	-3
PCDTBT	1.02	1.01	0.91	0.86
PTB7	0.95	0.99	0.96	0.90
PTB7:PCDTBT(1:1 wt%)	0.91	0.96	0.95	0.95
PTB7:PCDTBT(2:1 wt%)	0.90	0.90	0.84	0.79

표 5.7 Reverse bias 및 도너 물질에 따른 소자의 alpha factor (α)

소자내의 전자•정공의 재결합 특성을 자세히 분석하기 위하여 그림 5.16
 에서와 같이 빛의 세기에 따른 소자의 J_{ph} 를 측정하였다. J_{ph} 는 전류-전압
 곡선에서 dark current (J_d)를 뺀 값이다.

$$J_{ph} \propto I_{light}^{\alpha} \quad (\text{식 1})$$

Photocurrent (J_{ph})와 빛의 세기 (I_{light})는 수식 (식 1)과 같은 상관관계를 갖
 는다. I_{light} 위의 지수 α 는 0.75 ~ 1 사이의 값을 갖는 것이 알려져 있다.
 지수 α 가 1에 가까울수록 소자 내부에서는 space charge limit (SCL)에 의
 한 전자•정공 재결합이 거의 일어나지 않는다. 하지만 SCL 효과가 작용
 하기 시작할수록 α 는 감소하여 최소 0.75에 접근하는 것이 많은 문헌을
 통해 보고되어 왔다.

표 5.7를 보면, bias voltage가 0 V일 경우, PCDTBT:PC₇₀BM binary 소자
 의 α 는 1.02, PTB7:PC₇₀BM binary 소자의 α 는 0.95,
 PTB7:PCDTBT(1:1):PC₇₀BM ternary 소자의 α 는 0.91,
 PTB7:PCDTBT(2:1):PC₇₀BM ternary 소자의 α 는 0.90으로 모두 1에 가까운
 것을 볼 수 있다. 즉, 도너 물질 및 binary/ternary 유무에 상관없이 모두
 0 V의 상태에서는 SCL효과가 미미한 것을 알 수 있다.

하지만 reverse bias voltage가 0 V에서 -3 V까지 점차 커져갈수록 α 값
 은 1에서 감소하여 0.75에 근접하는 것을 알 수 있다. PCDTBT의 경우 -
 3V에서 0.86, PTB7의 경우 -3V에서 0.90, PTB7:PCDTBT(1:1)의 경우 0.95
 그리고 PTB7:PCDTBT(2:1)의 경우 0.79로 전체적으로 감소하는 것을 알

수 있다. 즉, reverse bias의 상태에서는 SCL효과가 점차 증가하여 전자•정공의 재결합이 많이 일어남을 알 수 있다.

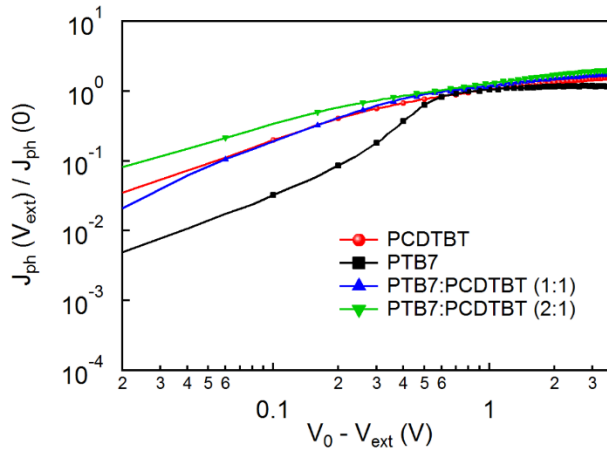


그림 5.19 Donor에 따른 effective voltage ($V_{\text{eff}} = V_0 - V_{\text{ext}}$)에 따른 $J_{\text{ph}}(V_{\text{ext}}) / J_{\text{ph}}(0)$.

SCL 효과를 더 자세하게 분석하기 위하여 그림 5.19과 같이 effective voltage (V_{eff})에 따른 J_{ph} 를 측정했다. Mott-Gurney 법칙에 의하면 SCL 효과 아래에서의 J_{ph} 는 수식 (식 2)과 같이 effective voltage ($V_{\text{eff}} = V_0 - V_{\text{ext}}$)^{0.5}와 비례관계를 갖는 것이 알려져 있다.

$$J_{\text{ph}} = \left(\frac{9\epsilon_0\epsilon_r\mu_h}{8} \right)^{1/4} (qG)^{3/4} (V_0 - V_{\text{ext}})^{1/2} \quad (\text{식 2})$$

수식 (2)에서 J_{ph} 는 광전류 (photocurrent), $\epsilon_0 \epsilon_r$ 는 유전율, q 는 단위 전하, G 는 광생성 비율, V_0 는 built-in potential ($J_{ph}(V_0) = 0$) 그리고 V_{ext} 는 외부 인가 전압이다.

그림 5.19을 보면, PCDTBT:PC₇₀BM 기반 소자는 $V_{eff} < 0.2$ V 에서 $J_{ph} \propto V_{eff}$, 0.3 V $< V_{eff} < 0.9$ V 에서 $J_{ph} \propto V_{eff}^{1/2}$, 그리고 $V_{eff} > 0.9$ V에서 saturation 되는 것을 볼 수 있다. 즉, 작은 V_{eff} 에서는 ohmic한 성질을 보이지만 V_{eff} 가 커질수록 SCL 효과 및 saturation 영역까지 다다른 것을 볼 수 있다. PTB7:PC₇₀BM 기반 소자는 $V_{eff} < 0.1$ V 에서 $J_{ph} \propto V_{eff}$, 0.6 V $< V_{eff} < 0.9$ V 에서 $J_{ph} \propto V_{eff}^{1/2}$, 그리고 $V_{eff} > 0.9$ V에서 saturation 되는 것을 볼 수 있다. Ternary 광흡수층 기반 소자에서도 마찬가지이다. PTB7:PCDTBT(1:1):PC₇₀BM 기반 소자는 $V_{eff} < 0.3$ V 에서 $J_{ph} \propto V_{eff}$, 0.3 V $< V_{eff} < 0.7$ V 에서 $J_{ph} \propto V_{eff}^{1/2}$, 그리고 $V_{eff} > 0.7$ V에서 saturation 되는 것을 볼 수 있다. PTB7:PCDTBT(2:1):PC₇₀BM 기반 소자는 $V_{eff} < 0.1$ V 에서 $J_{ph} \propto V_{eff}$, 0.2 V $< V_{eff} < 0.6$ V 에서 $J_{ph} \propto V_{eff}^{1/2}$, 그리고 $V_{eff} > 0.6$ V에서 saturation 되는 것을 볼 수 있다.

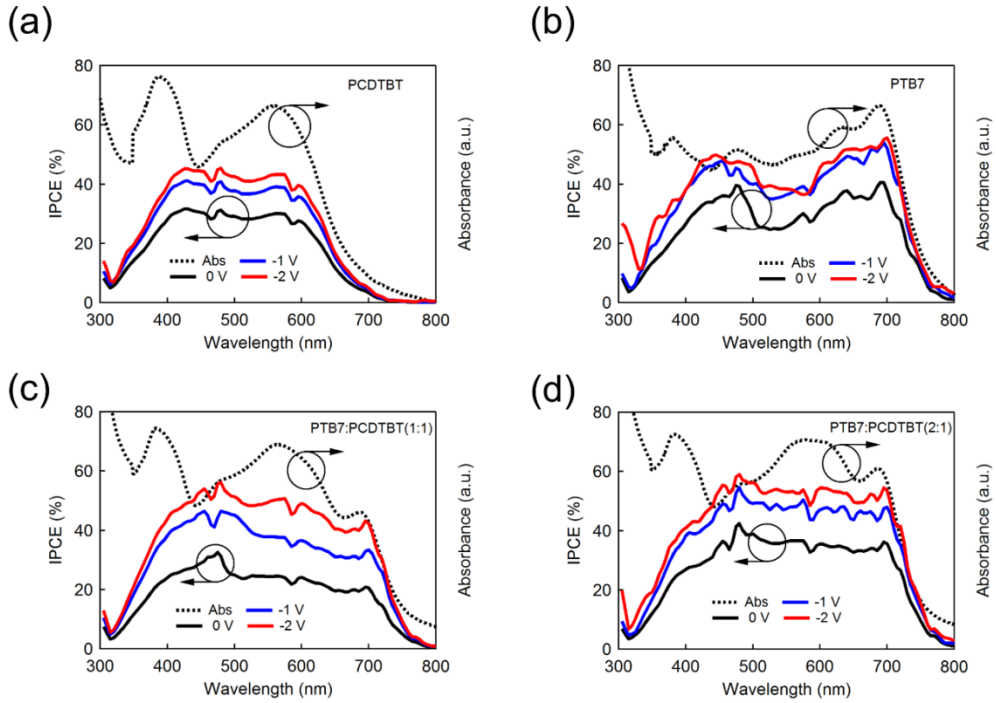


그림 5.20 Reverse bias 및 binary/ternary 광흡수층에 따른 IPCE: (a) PCDTBT:PC₇₀BM, (b) PTB7:PC₇₀BM, (c) PTB7:PCDTBT(1:1):PC₇₀BM, (d) PTB7:PCDTBT(2:1):PC₇₀BM

광전하 추출특성을 상세히 분석하기 위하여 입사 광자-전자 변환 효율 (Incident Photon-to-electron Conversion Efficiency, IPCE)를 측정하였다. 그림 5.20에서와 같이 PCDTBT:PC₇₀BM, PTB7:PC₇₀BM, PTB7:PCDTBT (1:1):PC₇₀BM, PTB7:PCDTBT (2:1):PC₇₀BM 기반 소자 모두 IPCE와 흡수스펙트럼이 비슷한 양상을 보였다. 특히, PCDTBT를 포함하는 박막의 경우 IPCE 및 흡수스펙트럼 모두 390 nm, 560 nm에서 피크를 보였으며, PTB7를 포함하는 박막의 경우 IPCE 및 흡수스펙트럼 모두 690 nm 부근에서

피크를 보였다. 뿐만 아니라, external bias voltage를 증가시켜감에 따라 변화하는 IPCE의 양상을 측정하였다.

6장 결 론

본 연구에서는 UV부터 NIR까지 다양한 파장에서 작동하는 포토디텍터를 설계하였다. 밴드갭이 큰 도너의 경우 (P3HT와 PCDTBT) UV 영역에서 동작하도록 375 nm 파장에서 responsivity를 확인해 보았다. Dark current가 작을수록 responsivity가 증가하는 경향을 보았고, 막의 결정성도 존재함을 확인해 보았다. PCDTBT는 photocurrent가 증가할수록 responsivity가 증가하는 경향이 관찰되었다. 서로 다른 파장의 short pulse 광이 입사되었을 때, photocurrent가 감소하는 속도를 확인해 보았는데, P3HT의 경우 광량이 클수록 감소하는 속도가 느리다는 것을 알 수 있었다. 그리고 PCDTBT의 경우 광량에 상관없이 photocurrent가 감소되는 속도는 비슷하다는 것을 확인하였다. 이것은 소자의 monomolecular recombination 특성이 존재한다는 것을 관찰한 것이다.

NIR 포토디텍터를 만들기 위해서 밴드갭이 작은 도너를 사용하였다. PDTP-DFBT와 PTB7을 도너로 사용하였다. 흡수 영역이 가장 넓은 PDTP-DFBT의 경우 두께가 두꺼울수록 responsivity가 커지는 것을 확인했으며 입사된 파장이 장파장으로 갈수록 responsivity가 증가하는 특성을 보였다. 그러나 두께뿐만 아니라 additive solvent를 사용할수록 얇은 두께에서도 responsivity가 커지는 현상도 확인하였다. 그러므로 additive solvent로 결정성 등이 향상되어도 responsivity가 증가할 수 있다는 것을 확인하였다. 그리고 두께가 증가함에 따라서 dark current가 감소하면

detectivity가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 그러므로 가능한 photocurrent가 증가 가능한 두께까지 증가시키면 responsivity와 detectivity를 동시에 증가시킬 수 있을 것이다. 그리고 short pulse 광을 입사시켰을 때 DIO additive solvent를 사용할 때, 입사되는 광량이 증가할수록 photocurrent 감소 속도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 bimolecular recombination 이 시작한다고 볼 수 있다.

PTB7은 도너 물질로써 520 nm와 658 nm의 responsivity가 증가한다. 두꺼운 농도와 DIO를 블랜드해서 사용했을 때, 520 nm 에서 responsivity가 증가하는 현상을 확인했고, PTB7의 비율을 엑셉터 만큼 증가시켰을 때 658 nm에서 responsivity가 증가하는 것을 확인하였다. 여러 요인으로 인해서 responsivity가 변하는 특성을 확인할 수 있고, dark current에 따라서 detectivity가 변화하는 모습을 확인할 수 있었다.

PCDTBT는 520 nm 파장 일때 responsivity가 증가하는 경향을 보였고, PTB7은 658 nm 일 때 responsivity가 증가하는 경향이 크다. 520 nm 와 658 nm에서 동시에 responsivity를 증가시키기 위해서 밴드갭이 다른 두 도너 물질을 섞어보았다. 광대역 소자로 다양한 파장에서 responsivity를 증가시키기 위함이다. 앞서 실험으로 확인한 비율을 가지고 PTB7:PCBM=1:2와 PCDTBT:PCBM=1:2을 기본으로 하였다. 그래서 두 가지 도너 물질과 하나의 엑셉터 물질을 섞어서 ternary 흡수층을 가진 소자를 제작하여 분석해 보았고, 도너 비율에 따라 변화시켜 보았다. 낮은 reverse bias에서 동작을 하기 위해서 이 비율을 사용하였으며, PCDTBT는 cascade material로 HOMO가 PTB7에 비해 크기 때문에, 높은 Voc를 얻기 위해서 PCDTBT를 비율을 증가시키는 것이 필요하다. 그래서

높은 responsivity를 유지하기 위해서 PCDTBT의 질량 비율을 많이 감소되지 않는 방향으로 실험을 하였다. PTB7:PCDTBT를 1:1에서 2:1로 증가시켰을 때 responsivity가 증가를 하였는데, PTB7의 질량 비율이 높아질수록 responsivity가 증가하는 것이다. (PTB7:PCDTBT:PC70BM=0.7:0.3:1).

참고 문헌

- [1] Yao, Y. et al. Plastic near-infrared photodetectors utilizing low band gap polymer. *Adv. Mater.* 19, 3979–3983 (2007).
- [2] Gong, X. et al. High-detectivity polymer photodetectors with spectral response from 300 nm to 1450 nm. *Science* 325, 1665–1667 (2009).
- [3] Li, L., Huang, Y., Peng, J., Cao, Y. & Peng, X. Highly responsive organic near infrared Photodetectors based on a porphyrin small molecule. *J. Mater. Chem. C* 2, 1372–1375 (2014).
- [4] Qi, J. et al. Panchromatic small molecules for uv-vis-nir photodetectors with high detectivity. *J. Mater. Chem. C* 2, 2431–2438 (2014).
- [5] Zimmerman, J. D. et al. Porphyrin-tape/C60 organic photodetectors with 6.5% external quantum efficiency in the near infrared. *Adv. Mater.* 22, 2780–2783 (2010).
- [6] Barry P. Rand, Jan Genoe, Paul Heremans and Jef Poortmans, Solar Cells Utilizing Small Molecular Weight Organic Semiconductors. *Res. Appl.* 15, 659-676 (2007)
- [7] H. H. P. Gommans, D. Cheyns, T. Aernouts, C. Girotto, J. Poortmans, and P. Heremans, Electro- Optical Study of Subphthalocyanine in a Bilayer Organic Solar Cell. *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 15, pp. 2653–2658 (2007).
- [8] Zafar Q., Ahmad Z., Sulaiman K., PFO-DBT MEH-PPV PC71BM Ternary Blend Assisted Platform as a photodetector. *Sensors(Basel)*, 15, 965-978 (2015)
- [9] Zafar, Q., Ahmad, Z., Sulaiman, K., Hamzah, A.S.; Rahman, Z.A. A MEHPPV/VOPcPhO composite based diode as a photodetector. *Sens. Actuators A*

2014, 206, 138–143.

[10] J. Qi, L. Ni, D. Yang, X. Zhou, W. Qiao, M. Li, D. Ma, and Z. Y. Wang, Panchromatic small molecules for UV-Vis-NIR photodetectors with high detectivity. *J. Mater. Chem. C*, 2, 2431 (2014).

[11] Letian Dou, Yongsheng Liu, Zhiuro Hong, Gang Li, and Yang Yang, Low-Bandgap Near-IR Conjugated Polymer/Molecules for Organic and Electronics. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00165.

[12] S. Matthew Menke, Richa Pandey, and Russell J. Holmes, Tandem organic photodetectors with tunable, broadband response, *Appl. Phys. Lett.*, 101, 223301 (2012)

[13] G. Yu, K. Pakbaz and A. J. Heeger, Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible-ultraviolet sensitivity. *Appl. Phys. Lett.* 64, 3422 (1994).

[14] X. Gong, M. Tong, Y. Xia, W. Cai, J.S. Moon, Y. Cao, G. Yu, C.-L. Shieh, B. Nilsson, A.J. Heeger, High-Detectivity Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 nm to 1450 nm. *Science* 325, 1665 (2009).

[15] Y. Yao, Y. Liang, V. Shrotriya, S. Xiao, L. Yu, and Y. Yang, Plastic Near-Infrared Photodetectors Utilizing Low Band Gap Polymer. *Adv. Mater.* 19, 3979 (2007)

[16] M.S. Arnold, J.D. Zimmerman, C.K. Renshaw, X. Xu, R.R. Lunt, C.M. Austin, and S.R. Forrest, Broad Spectral Response Using Carbon Nanotube/Organic Semiconductor/C60 Photodetectors. *Nano Lett.* 9, 3354 (2009).

[17] Yanjun Fang, Qingfeng Dong, Yuchuan Shao, Yongbo Yuan and Jinsong Huang, Highly narrowband perovskite single-crystal photodetectors enabled by surface-charge recombination. *Nature Photonics*, 9, 679-686 (2015)

- [18] C. -H. Liu, Y. -C. Chang, T. B. Norris and Z. Zhong, Graphene photodetectors with ultra broadband and high responsivity at room temperature, *Nature Nanotechnol.* 9, 273 (2014)
- [19] M.R. Andersson, L.J. Lindgren, F.L. Zhang, M. Andersson, S. Barrau, S. Hellstrom, W. Mammo, E. Perzon, O. Inganäs, Synthesis, Characterization, and Devices of a Series of Alternating Copolymers for Solar Cells. *Chem. Mater.* 21, 3491-3502 (2009)
- [20] L. Mattias Andersson, Yu-Te Hsu, Koen Vandewal, Alexander B. Sieval, Mats R. Andersson, Olle Inganäs, Mixed C60/C70 based fullerene acceptors in polymer bulk-heterojunction solar cells. *Org. Electronics*, 13, 2856 (2012)
- [21] F. Guo, Low Noise, High Detectivity Photodetectors based on Organic Materials (January 1, 2014). ETD collection for University of Nebraska - Lincoln. Paper AAI3618755
- [22] Fei Yan, Huihui Liu, Wenlian Li, Bei Chu, Zisheng Su, Guang Zhang, Yiren Chen, Jianzhuo Zhu, Dongfang , Yang, and Junbo Wang Double wavelength ultraviolet light sensitive organic photodetector. *Appl. Phys. Lett.* 95, 253308 (2009)
- [23] Wu-Wei Tsai, Yu-Chiang Chao, En-Chen Chen, Hsiao-Wen Zan, Hsin-Fei Meng, and Chain-Shu Hsu, Increasing organic vertical carrier mobility for the application of high speed bilayered organic photodetector. *Appl. Phys. Lett.* 95, 213308 (2009)
- [24] G. H. Gelinck, A. Kumar, D. Moet, J. -L. P. J. van der Steen, A. J. J. M. van Breemen, S. Shanmugam, A. Langen, J. Gilot, P. Groen, R. Andriessen, M. Simon, W. Ruetten, A. U. Douglas, R. Raaijmakers, P. E. Malinowski, K. Myny, X-Ray Detector-on-Plastic with high sensitivity using low cost, solution-processed organic photodiodes, *IEEE Trans. Electron Devices*, 63, 197, 2016

- [25] S. Xiong, J. Tong, L. Mao, Z. Li, F. Qin, F. Jiang, W. Meng, T. Liu, W. Li, and Y. Zhou, Double-side responsive polymer near-infrared photodetectors with transfer-printed electrode, *J. Mater. Chem. C* 4, 1414, 2016
- [26] L. Zhu, W. Sh. Wang, Zh. G. Yao, X. Q. Zhang, and Y. S. Wang, Ultraviolet photodetectors with narrow- band spectral response using TAPC Donor, *IEEE Trans. Electron Dev.* 59, 3583, 2012
- [27] H -g Li, G Wu, H-Z Chen, M Wang, Spectral response tuning and realization of quasi-solar-blind detection in organic ultraviolet photodetectors, *Org. Electronics* 12, 70 (2011)
- [28] S-h Wu, W-l Li, B Chu, C S Lee, Z-S Su, J-b Wang, F Yan, G Zhang, Z-Z Hu, and Z-Q Zhang, High response deep ultraviolet organic photodetector with spectrum peak focused on 280 nm, *Appl. Phys. Lett.* 96, 093302 (2010)
- [29] Z Su, W Li, B Chu, T Li, J Zhu, G Zhang, F Yan, X Li, Y Chen, and C-S Lee, High response organic ultraviolet photodetector based on blend of 4, 4', 4'' -tri-(2-methylphenyl phenylamino) triphenylamine and tris-(8-hydroxyquinoline) gallium, *Appl. Phys. Lett.* 93, 103309 (2008)
- [30] J. Lee, P. Jadhav, and M. A. Baldo, High efficiency organic multilayer photodetectors based on singlet exciton fission, *Appl. Phys. Lett.* 95, 033301 (2009)
- [31] X. Gong, M. Tong, Y Xia, W Cai, J S Moon, Y Cao, G Yu, C-L Shieh, B Nilsson, A. J. Heeger, High-Detectivity Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 nm to 1450 nm ,*Science* 325, 1665 (2009)
- [32] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C. -C. Chen, J. Gao, G. Li and Y. yang, A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency, *Nat Commun.* 4, 1446 (2013)
- [33] H. -C. Liao, C. -C. Ho, C. -Yu Chang, M. -H. Jao, S. B. Darling, and W.-F. Su,

Additives for morphology control in high-efficiency organic solar cells *Mater. Today* 16, 326, 2013

[34] Q. Zafar, Z. Ahmad and K. Sulaiman, PFO-DBT:MEH-PPV:PC71BM Ternary Blend Assisted Platform as a Photodetector, *Sensors*, 15, 965-978, 2015

[35] M. Ramar, S. Kajal, Prabir Pal, R. Srivastava, C. K. Suman, Study of binary and ternary organic hybrid CdSe quantum dot photodetector, *Appl. Phys. A* 120, 1141 (2015)

[36] G. Itskos, P. Papagiorgis, D. Tsokkou , A. Othonos, F. Hermerschmidt, S. P. Economopoulos, M. Yarema, W. Heiss, and S. Choulis Size-Dependent Charge Transfer in Blends of PbS Quantum Dots with a Low-Gap Silicon-Bridged Copolymer, *Adv. Energy Mater.* 3, 1490, 2013

[37] F. F. Muhammad, M. Y. Yahya, K. Sulaiman, Improving the performance of solution-processed organic solar cells by incorporating small molecule acceptors into a ternary bulk heterojunction based on DH6T:Mq3:PCBM (M= Ga, Al), *Mater. Chem. Phys.* 188, 86 (2017)

[38] R. Fan, L. Gu, X. Li, G. Fu, S. Yang, High performance ternary organic solar cells using two miscible donor molecules based on PTB7-Th and DR3TBDTT, *Org. Electron.* 41, 209 (2017)

[39] B. Tang, J. Liu, X. Cao, Q. Zhao, X. Yu, S. Zheng, and Y. Han, Restricting the liquid–liquid phase separation of PTB7-Th:PF12TBT:PC71BM by enhanced PTB7-Th solution aggregation to optimize the interpenetrating network, *RSC Adv.*, 7, 17913, 2017

[40] D. H. Wang and A. K. K. Kyaw, Roles of solvent additive in organic photovoltaic cells through intensity dependence of current-voltage characteristics and charge recombination, *Appl. Phys. Lett.* 105, 103301 (2014)

Abstract

Organic Photodetector with responsivity over wide spectral range

Hojung shin

Department of

Electrical and computer engineering

College of engineering

Seoul National University

Recently, organic photodetectors based on polymers are widely studied owing to their advantages such as low-band gap engineering which enables them to operate in wide range of wavelength. With such conjugated polymers, mixing ratio between donor and acceptor is the key factor in achieving high efficiency. In this study, organic photodetectors with responsivity over wide spectral range are demonstrated through adopting ternary active layer. In order to get a deep insight into the ternary

structure, devices with spectral range in UV and NIR region are examined, respectively.

PCDTBT and P3HT, high-bandgap materials are used for donor to operate in UV wavelength region. High thickness of absorption layer is adopted in order to fulfill high responsivity. Low dark current is ascribed to the high detectivity. When high intensity of light equipped with Nd:YAG short pulse was applied to the devices with P3HT, decay time increased with increasing light power intensity. However, decay time of PCDTBT was constant regardless of strength of light power intensity.

For operation in the wavelength region of NIR, low bandgap donor materials are used: PDTP-DFBT and PTB7. Active layer of PDTP-DFBT:PC₆₀BM has high responsivity with increasing thickness. When additive solvent, DIO is added to DCB, responsivity of thin layer increased. Responsivity of PTB7 is high both at 520nm and 658nm wavelength. Thick layer with additive solvent results in high responsivity at wavelength region of 520nm. High donor PTB7 ratio results in high responsivity at 658nm wavelength.

On the basis of aspects of UV and NIR photodetector, ternary active layer of PTB7:PCDTBT:PC₇₀BM are used which showed an extended spectral range from UV to NIR. The current-voltage characteristics under different light intensity (at 1-sun) were measured in order to analyze the recombination coefficients. In accordance with the light intensity dependent photo current (J_{ph}) and Mott-Gurney law, it can be concluded that the charges are more easily combined at higher reverse bias due to the emerge of space charge limit (SCL) effect.

keywords: photodetector, responsivity, detectivity, PTB7, PCDTBT, PCBM,
space charge limit (SCL)

student number: 2012-30213